

Université de Technologie de Compiègne

Ingénieur Génie Biologique – Filière Agro-Industrie (A.I)

PROJET DE FIN D'ETUDES

EVOLUTION DE L'AROME DU CULTIVAR EARLY GOLD PENDANT LA PHASE DE MATURITE



Resp : Mme M.N.Ducamp-Collin
CIRAD-FLHOR
73, av. JF Breton
34000 Montpellier

Virginie de Boishbert GB06
Février 1999 à Juillet 1999

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Marie-Noëlle Ducamp-Collin, ingénieur de recherche au CIRAD-FLHOR pour m'avoir accueillie et encadrée pendant toute la durée de ce stage.

Je remercie également Monsieur Marc Lebrun, technicien au CIRAD-FLHOR, pour le temps et l'aide qu'il a pu m'accorder.

Un grand merci à Madame Cécile Dubois, statisticienne du CIRAD pour sa disponibilité et pour m'avoir aidée à réaliser une étude statistique.

Mes derniers remerciements vont à tous les ingénieurs, techniciens, thésards et stagiaires du CIRAD-FLHOR pour leur disponibilité et leur gentillesse et qui ont fait de ce stage un moment agréable.

RESUME

Ce travail de recherche porte sur une variété de mangue nommée *Early-Gold*. Cultivé à La Réunion mais d'origine floridienne, ce cultivar est encore mal connu du point de vue scientifique. En revanche, elle est réputée comme étant une variété sucrée et sans fibre, de qualité très bonne à excellente. Certains auteurs, comme FURON, la considère comme la plus belle et la meilleure des variétés hâtives. AUBERT la conseille pour l'exportation à cause de sa présentation et de son goût et aussi grâce à son poids variant de 315 à 370 g, ce qui est un très bon calibre pour l'exportation.

Early-Gold mérite donc que l'on s'intéresse de plus près à ses caractéristiques physico-chimiques. Ainsi, nous avons analysé l'évolution de l'arôme de ce cultivar pendant la phase de maturité du fruit sur l'arbre. Plusieurs fruits ont donc été marqués puis récoltés à différents stades de leur maturité. Cette étude est d'autant plus intéressante qu'elle n'a été que très rarement effectuée. D'après les publications antérieures, les études portent souvent sur l'évolution des arômes pendant la phase de maturation après la récolte, période pendant laquelle le fruit développe ses caractères : transformation de l'amidon en sucre et diminution de l'acidité, disparition des pigments verts de la peau et apparition des pigments caroténoïdes, coloration de la chair en jaune-orangé et ramollissement, apparition du parfum et du goût caractéristique de la mangue. Ce métabolisme aboutit donc au fruit mûr présentant les caractéristiques désirées pour la consommation immédiate.

Lors de la maturité sur l'arbre, le fruit se forme par multiplication rapide et croissance des cellules, il grossit et accumule tous les constituants qui lui seront nécessaires lors de l'élaboration de sa composition physico-chimique finale. C'est donc à ce stade que les arômes se forment. Pour observer ce phénomène, nous utilisons la méthode de l'espace de tête pour piéger ces composés aromatiques puis nous séparons et identifions ces derniers par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. Les échantillons ont été pris à huit stades de maturité différents, nous avons donc pu constater que pour la plupart des composés volatils identifiés (la majorité étant des composés terpéniques), on observe une diminution de leur concentration dans le fruit au cours du temps.

La composition en arômes de l'*Early-Gold* est donc, comme pour la plupart des mangues, essentiellement terpénique avec comme composé majoritaire le δ -3-carène (avec 75% de la composition totale), suivi du limonène (2.27%). Pour comparaison, le composé majoritaire de la variété Kent est aussi le δ -3-carène (84%), suivi de l' α -terpinolène (3.48%) du β -myrcène (3.03%) puis du limonène (2.57%).

SOMMAIRE

PRESENTATION DU CIRAD.....	3
INTRODUCTION	6
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	8
1- PRÉSENTATION DU FRUIT	8
1- <i>Elément d'agronomie</i>	8
2- <i>La fécondation et la floraison</i>	10
3- <i>Ontogenèse du fruit</i>	11
3.1- <i>La maturité sur l'arbre</i>	12
3.2- <i>la maturation après la cueillette</i>	14
3.3- <i>la récolte du fruit</i>	14
4- <i>La formation de l'arôme</i>	15
2- PRESENTATION DE QUELQUES MÉTHODES D'EXTRACTION ET D'IDENTIFICATION DES ARÔMES	19
1- <i>La technique de l'espace de tête ou headspace</i>	19
1.1- PRINCIPE	19
1.2- TECHNIQUE	22
1.2.1- <i>Le MW-1 Microwave Sampler : Principe</i>	22
1.2.2- <i>Les pièges utilisés</i>	24
1.2.3- <i>Conclusion</i>	25
2- <i>Isolation des arômes par Distillation-Extraction : la méthode Likens-Nickerson</i>	26
3- <i>Extraction par solvant</i>	26
4- <i>Extraction directe au pentane des hydrocarbures terpéniques</i>	27
3- TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LA MANGUE	28
1- <i>Etude de la formation des arômes chez quelques fruits climactériques</i>	28
1.1- <i>La formation des arômes</i>	29
1.2- <i>L'action des enzymes</i>	31
1.3- <i>Le rôle des acides aminés</i>	33
2- <i>Changements aromatiques pendant la phase de maturation</i>	34
3- <i>La découverte successive des composés d'arôme de la mangue</i>	39
4- <i>Comparaison de composés volatils de quelques cultivars de mangue</i>	40
4.1- <i>Comparaison de cultivars de même origine</i>	40
4.2- <i>Comparaison des composés de la mangue en fonction de la méthode d'extraction</i>	42
MATÉRIELS ET MÉTHODES	45
1- INTRODUCTION	45
2- PRÉPARATION DES FRUITS	45
3- LE PIÉGEAGE PAR L'ESPACE DE TÊTE	46
4- LA MÉTHODE D'ANALYSE	47
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	49
1- LES COMPOSÉS DE LA MANGUE EARLY GOLD	50
2- COMPARAISON DE EARLY GOLD AVEC UN AUTRE CULTIVAR	52
3- ANALYSE STATISTIQUE	54
1- <i>La méthode A.C.P.</i>	54
1.1- <i>Présentation de la méthode</i>	54
1.2- <i>Représentation des résultats : cercle de corrélation et répartition des individus</i>	55
1.3- <i>Conclusion sur la méthode A.C.P.</i>	60

2- Analyse de la variance.....	60
3- Evolution de chaque composé identifié	61
3.1- Les terpènes	62
3.2- Les aldéhydes.....	62
3.3- Les alcools	63
4- Conclusion	63
4- APRES LA RÉCOLTE	66
CONCLUSION.....	69

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

GLOSSAIRE

ANNEXES

PRESENTATION DU CIRAD

Le CIRAD, Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, est un organisme scientifique français en agriculture des régions tropicales et subtropicales. Il est né en 1984 de la fusion d'instituts de recherche en sciences agronomiques, vétérinaires, forestières et agro-alimentaires.

La mission du CIRAD est de contribuer au développement rural des régions tropicales et subtropicales par la recherche, la réalisation d'expérimentations, la formation, la diffusion de l'information scientifique et technique.

Le CIRAD est un établissement public à caractère industriel et commercial (EPIC) placé sous la tutelle du ministère de la coopération et du secrétariat d'Etat à la recherche. Il gère un budget d'environ 1 milliard de francs, la moitié provenant de fonds publics, l'autre de prestations payantes auprès de sociétés publiques ou privées, françaises ou étrangères.

Sur un effectif total de 1800 personnes, 900 cadres scientifiques, dont 400 sont basés en régions chaudes, sont susceptibles d'intervenir sur des projets de recherche et développement.

Le CIRAD est divisé en 7 départements dans lesquels sont répartis 28 programmes de recherche :

Cultures Annuelles : - Canne à sucre

CIRAD-CA - Coton
 - Cultures alimentaires
 - Ecosystèmes cultivés

Cultures Pérennes: - Cacao

CIRAD-CP - Café
 - Cocotier
 - Hévéa
 - Palmier à huile

Productions fruitières et horticoles : - Arboriculture fruitière

CIRAD-FLHOR - Bananiers et plantains
 - Productions horticoles

Elevage et Médecine Vétérinaire : - Ecosystèmes naturels et pastoraux
 CIRAD-EMVT - Productions animales
 - Santé animale

Forêts: - Arbres et plantations
 CIRAD-Forêts - Bois
 - Forêts naturelles

Territoires, environnement et acteurs : - Agricultures familiales
 CIRAD-TERA - Espaces et ressources
 - Savanes et systèmes irrigués
 - Tropiques humides

Amélioration des méthodes pour l'innovation scientifique : - Agroalimentaire
 CIRAD-AMIS - Agronomie
 - Biotechnologie et ressources génétiques végétales *Biotrop*
 - Economie, politique et marchés *Ecopol*
 - Modélisation des plantes *Amap*
 - Protection des cultures

Le CIRAD, dont la base centrale se situe à Montpellier, conduit ses activités à partir de ses propres centres de recherche et stations expérimentales en France métropolitaine et dans les départements d'outre-mer, mais aussi dans plus de 45 pays répartis sur les 5 continents, en coopération avec des structures nationales de recherche et de développement, les centres internationaux, ou en appui à des projets techniques ou privés.

Le **CIRAD-FLHOR**, lui, se consacre à la branche fruits, légumes et horticulture. Il a pour mission d'étudier et d'améliorer la production et la qualité des fruits et légumes tropicaux, frais ou transformés.

Ce département est issu de l'ancien IRFA (Institut de Recherche sur les Fruits et Agrumes) qui a été absorbé lors de la création du CIRAD en 84.

Il est divisé en plusieurs programmes de recherche :

- Bananiers et plantains (B.E.P.)
- Arboriculture fruitières (agrumes) (A.R.F)
- Productions horticoles (cultures vivrières, maréchage, ananas et diversification fruitière), (P.R.H)

Et chacun de ces programmes sont eux-mêmes divisés en disciplines :

- Maîtriser et améliorer les qualités des fruits frais et transformés : caractérisation et évaluation de la qualité des produits frais et transformés (aspects physico-chimiques ou biochimiques dont les huiles essentielles et les molécules aromatiques).
- Amélioration de la conservation des produits frais : maîtrise des technologies adaptées aux nouveaux modes de consommation, aux nouveaux types d'emballage, aux techniques de réfrigération plus performantes.
- Phytopathologie.
- Génétique.
- Amélioration des plantes.
- Agronomie.

Travaillant sur les arômes de la mangue, je suis dépendante du CIRAD-FLHOR.

INTRODUCTION

Le manguier (*Mangifera indica* L) est l'un des arbres fruitiers les plus anciennement cultivés. DE CANDOLLE considère que sa culture remonte à 4 000 ans. Si certains auteurs, s'appuyant sur le fait que l'on rencontre en Malaisie le plus grand nombre d'espèces voisines, concluent que le manguier est originaire de ce pays, d'autres, au contraire, dont MUKHERJEE et SINGH, se basant sur de nombreux faits, indiquent qu'il est originaire de la région indo-birmane.

Au fil des siècles et de l'histoire, la culture a été développée dans les zones tropicales et intertropicales de moyenne altitude. Aujourd'hui la mangue représente la 6^{ème} production fruitière mondiale. Elle est estimée à près de 22 millions de tonnes en notant une augmentation de 50% ces 10 dernières années. Les principaux producteurs sont l'Inde (10 millions de tonnes) et le sud-est asiatique, suivent le Mexique (1,4 millions), le Nigeria (0,5 million) et le Brésil (0,4 million).

Les exportations doublent tous les 5 ans pour arriver à 342 000 tonnes en 1995, ce qui n'est encore qu'une faible part de la production totale. Soit une valeur sur le marché international de 400 millions \$US. Plusieurs raisons peuvent expliquer la faible quantité de fruits exportés. La première est que le fruit est généralement consommé frais par les habitants de pays producteurs et, en Inde, la mangue est, de par sa haute valeur nutritionnelle, un élément important du régime de la population. La deuxième explication est que le fruit est physiologiquement fragile, les pertes post-récoltes pouvant atteindre 50% en fonction du type de cultivar et de sa localisation géographique (WAINWRIGHT et BURBAGE, 1989). Les critères exigés par les importateurs européens limitent sévèrement la distribution de ce fruit vers des consommateurs pourtant de plus en plus demandeurs d'arômes et de saveurs exotiques.

C'est principalement vers l'Amérique du Nord (40% pour les USA), l'Asie et l'Europe que s'orientent ces transactions. On note l'émergence des pays du golfe de Hongkong.

Parallèlement, l'augmentation des quantités a entraîné la baisse des cours : la consommation de mangues s'est démocratisée, elle devient un produit plus commun et les consommateurs, mieux avertis, sont de plus en plus exigeants. De plus, les marges des exportateurs et importateurs s'étant réduites, ceux-ci ont été amenés à accorder un intérêt croissant de la qualité et aux préjudices occasionnés par les pertes en post-récolte ou les ventes au rabais des lots défectueux.

Compte tenu de l'augmentation des demandes des consommateurs pour de nouvelles saveurs et devant leur exigences grandissantes, les études sur les arômes de fruits fleurissent. En effet, l'arôme est l'un des facteurs les plus importants quant à la sélection de la nourriture humaine. C'est lui qui détermine la qualité du fruit, l'acceptabilité du consommateur et le prix (GHOLAP, BANDYOPADHYAY, NADKARNI, 1986).

En considérant les arômes comme les facteurs déterminant essentiellement le goût et l'odeur, il faut supposer l'existence de quelques centaines de composés sapides ou odorants dans un seul fruit, étant donné la présence de constituants nombreux comme les sucres, les acides gras, les acides aminés, les composés phénoliques, les esters, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les lactones, les substances sulfurées, isocycliques et hétérocycliques. En fait, les méthodes efficaces d'analyse moderne, comme la chromatographie en phase gazeuse, en particulier en combinaison avec la spectrométrie de masse ont permis de séparer et d'identifier un grand nombre de substances volatiles, que l'on est toujours en train de compléter.

La mangue fut très souvent l'objet d'études scientifiques, notamment ses composés d'arôme et leur évolution pendant la croissance sur l'arbre et la maturation du fruit après la cueillette. Notre étude, elle, se base sur l'évolution des constituants d'une variété de mangue nommée *Early-Gold* mais pendant la croissance et le développement du fruit sur l'arbre. Ce type d'étude n'a encore été que très rarement traitée. Un chercheur, DRAWERT, a étudié la formation des arômes de la pomme à différents stades de l'évolution du fruit, dont la phase où le fruit est sur l'arbre (Cf. Synthèse bibliographique).

Cette étude nous donne une meilleure connaissance du fruit permettant d'optimiser le point de cueillette ainsi que sa conservation.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette synthèse est divisée en plusieurs parties : elle commence d'abord par quelques rappels sur le développement de la mangue. Puis nous avons décidé d'expliquer le principe de quelques méthodes d'extraction d'arômes vu que les résultats obtenus quant aux constituants de la mangue varient d'une méthode à une autre. Nous nous sommes particulièrement attardés sur celle que nous avons employée pour notre étude. La dernière partie de cette synthèse regroupe les travaux antérieurs effectués essentiellement sur les arômes de la mangue, travaux qui pourront éventuellement nous servir pour l'analyse des résultats.

1- PRESENTATION DU FRUIT

1- Elément d'agronomie

La graine peut être mono ou polyembryonnée. La multiplication par semis des variétés (ou cultivars) monoembryonnées, avec conservation des caractères du pied mère, est très difficile du fait de la très faible fréquence d'auto-fécondation. La fécondation croisée entraînant une forte disjonction des caractères pourrait être à l'origine du nombre important de cultivars et des techniques de greffage sont employées pour la multiplication de ces cultivars. En revanche, pour les semences polyembryonnées, le développement d'embryons secondaires non sexués provenant en général de l'avortement de l'embryon sexué, permet la multiplication fidèle par semis d'arbres homogènes donnant de petits fruits très aromatiques mais très fibreux. Ces arbres constituent de bons porte-greffes pour la multiplication des variétés monoembryonnées. (de LAROUSSIÈRE, 1980).

Signalons que si la multiplication par voie végétative des variétés polyembryonnées est quelque fois utilisée, les termes habituels de "mangues sauvages" et "mangues greffées" font en général référence aux fruits provenant respectivement des variétés polyembryonnées ou monoembryonnées.

Le manguier produit un fruit charnu, plus ou moins aplati latéralement suivant les variétés et pouvant peser de 100g à 2kg. Sa forme dissymétrique (Cf. Figure 1), généralement terminée par un bec au niveau de l'apex est très variable.

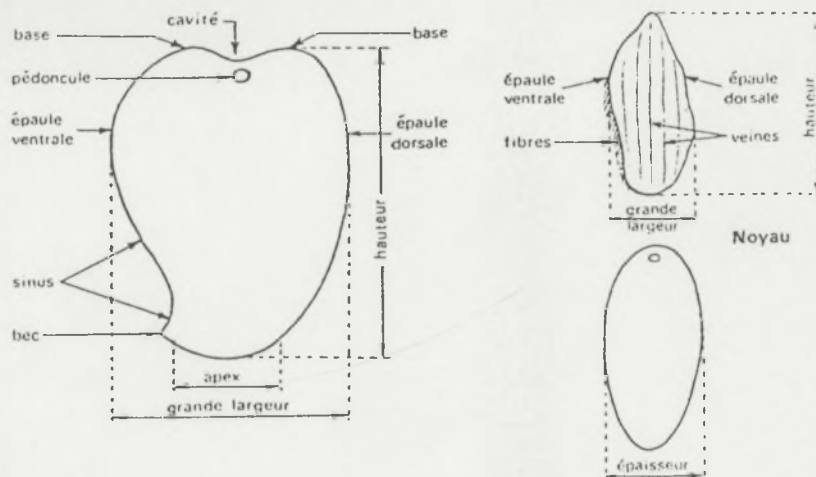


Figure 1 : Les différentes parties du fruit (d'après B. Mulat)

Il existe donc de multiples variétés étendues dans le monde entier essentiellement dans les pays tropicaux. Mais il serait fastidieux d'énumérer la liste des variétés cultivées dans chaque pays ou groupe de pays et de faire une description, même limitée aux plus répandues. Beaucoup ne sont cultivées que pour la consommation locale, que ce soit à l'échelon d'une petite région ou d'un pays. Parmi les variétés non exportées ou peu exportées on en trouve d'excellentes, en particulier dans les pays du sous-continent indien. On s'aperçoit aussi que le goût des populations locales joue, et que les variétés très prisées dans un pays seraient considérées comme secondaires à l'échelon international. Certaines mangues locales, fibreuses et à goût de térébenthine prononcé, qui rebutent les étrangers, sont considérées comme bonnes par les populations habituées à les consommer. (Cf. tableau 1)

Pays	Variétés (ou cultivars)
Australie	Kensington Pride, Keitt, Kent, Palmer, Irwin,
Brésil	Haden, Tommy Atkins, Kent, Keitt, Palmer, Bourbon, Espada, Itamarco, Maco, Rosa, Carlota
Inde	Alphonso, Banganpalli, Dashehari, Bangalora, Langra, Mulgoa, Neelum, Pairi

Indonésie	Arumanis, Dodol, Gedong, Golek, Cengkir
Israël	Keitt, Tommy Atkins, Kent, Maya, Haden
Malaisie	Harumanis, Golek, Maha 65, MA 200 (Malgoa)
Mexique	Haden, Manila, Esmeralda, Kent, Keitt, Tommy Atkins, Jan Dyke, Palmer
Les Philippines	Carabao, Pico, Julie
Afrique (Afrique du Sud, Egypte, Kenya, Zaïre, Côte d'Ivoire...)	Pêche, Zill, Fascell, Sensation, Tommy Atkins, Keitt, Kent, Apple, Mabroka, Caldwell
Espagne	Tommy Atkins, Keitt, Lippens, Osteen
Taïwan	Irwin, Yellow n°1, Haden
Thaïlande	Nan Dok Mai, Rad, Tongdum, Okrong
USA-Floride	Keitt, Irwin, Tommy Atkins, Kent, Van Dyke, Palmer, Early-Gold

Tableau 1 : Quelques pays producteurs et variétés de mangues

2- La fécondation et la floraison

Le manguiier possède deux types de fleur : des fleurs hermaphrodites et des fleurs mâles. La fécondation se fait donc entre fleurs hermaphrodites ou entre une fleur mâle et une fleur hermaphrodite. La pollinisation est essentiellement entomophile (le pollen est transporté par les insectes) de part le fait que les grains de pollen s'agglomèrent entre eux et donc peuvent difficilement être transporté par le vent.

Le pollen déposé dans le stigmate germe et fécondera l'ovule. Cette germination ne peut, selon POPENOE et YOUNG, avoir lieu qu'à partir de 16 ou 17°C.

Comme le remarque MUKHERJEE (1949), on constate que, par rapport au nombre de fleurs, très peu de fruits se développent jusqu'à maturité. Pour certaines variétés, ceux-ci ne représenteraient que 1% des fleurs présumées fécondées. Cette différence très importante est due aux attaques fongiques et à la dégénérescence de l'embryon sexué.

Il n'y a en général qu'une période de floraison dans l'année et l'on observe de légères différences de dates selon les variétés. RUEHLE et LEDIN mentionnent qu'en Floride la floraison a lieu de décembre à mars, suivant les conditions atmosphériques, et qu'elle peut être étalée sur plusieurs mois. Il n'est pas anormal de trouver des individus fleurissant tôt en octobre ou novembre jusqu'en avril ou mai. S'il n'y pas de nouaison à la première floraison, il peut y avoir jusqu'à trois poussées florales. Sur l'île de La

de fin août à fin septembre, mais il peut y avoir une seconde et même une troisième floraison si la première a été en partie détruite. Mais la floraison est très variable d'un pays à un autre, voire d'une région à une autre. Le climat et la météo joue aussi un rôle important.

3- Ontogenèse du fruit

On pense généralement que les fruits cueillis sont des "organes morts". Ce n'est pas tout à fait exact, il serait préférable de dire qu'ils sont moribonds, puisque les principales fonctions, respiration et transpiration, ainsi que les réactions métaboliques qui leur sont liées, perdurent un temps variable selon la nature du fruit et les conditions de son entreposage.

On peut rappeler les principales étapes de la vie d'un fruit.

Suite à la floraison, un bourgeon apparaît, c'est la nouaison du fruit. On délimite alors une phase de croissance et de développement au terme de laquelle le fruit devient "mature". Puis survient le stade "mûr" proprement dit qui est, selon le cas, largement confondu pour les fruits non climactériques, et au contraire nettement séparé pour les fruits climactériques, de la première phase. Ensuite débute la phase de sénescence suivie de la mort définitive des cellules. Selon les fruits et les contraintes du commerce la récolte s'insère avant ou après le stade mûr et par conséquent toujours au stade mature. (tableau 2)

Fruits climactériques	Fruits non climactériques
<p> Abricot Anone Avocat Banane Carambole Feijoa Goyave Kaki Kiwi Mangue Papaye Pêche Pomme Prune </p>	<p> Agrumes Citron Orange Mandarine Ananas Cerise Fraise Raisin Tomarillo </p>

Tableau 2 : Classification de quelques fruits (tempérés et tropicaux)

La mangue est un fruit climactérique. On distingue donc deux périodes dans le développement de la mangue : la période nécessaire à l'acquisition de la maturité et la

phase de maturation (dénommées respectivement en anglais « maturity » et « ripening »). De façon à éviter toute confusion, nous définirons dorénavant :

- *la maturité*, comme la phase de développement sur l'arbre : elle correspond à la formation et au grossissement du fruit (multiplication rapide des cellules et croissance de celles-ci pour former le jeune fruit) pendant laquelle il importe et accumule tous les constituants qui lui seront nécessaires lors de l'élaboration de sa composition physico-chimique finale (réserves énergétiques, eau, précurseurs de couleur et d'arôme...)

- *la maturation*, comme la phase commençant après le pic climactérique : il correspond aux modifications biochimiques interne du fruit. Ce métabolisme aboutit au fruit présentant les caractéristiques de couleur, de fermeté et organoleptiques désirées pour la consommation immédiate.

Suivant la même distinction, le terme "*fruit mature*" désignera le fruit ayant achevé sa phase de maturité et possédant toutes les caractéristiques requises pour être récolté et pour achever sa maturation dans de bonnes conditions. Alors que le terme "*fruit mûr*" s'appliquera au produit ayant atteint les caractéristiques optimales pour être consommé.

Nous étudierons plus tard l'évolution des arômes de la mangue cueilli à différents moments pendant la phase de maturité.

3.1- LA MATURITE SUR L'ARBRE

Cette période s'étale de la fécondation à la crise climactérique et dure environ 16 semaines.

QUITANA et COLL., en 1984, décrivent la courbe de croissance sur l'arbre en la divisant en trois phases de durée variable selon les variétés mais toujours présentes : tout d'abord deux semaines de faible croissance, puis une forte augmentation du taux de croissance de la troisième à la huitième semaine, et enfin un ralentissement de la croissance jusqu'à maturité entre la onzième et la quatorzième semaine selon les variétés.

Pour les échanges gazeux, on assiste à une baisse progressive de la respiration après un fort pic vers la 4ème semaine jusqu'à la 7ème. La période de déclin étant plutôt associée à l'élargissement des cellules qu'à leur phase de division.

Quant à l'éthylène, il est produit de façon très variable au cours des semaines, bien que la tendance générale soit une baisse du dégagement mesuré au fur et à mesure de la maturation. (MENDOZA, 1981)

On observe un phénomène d'accumulation et de mobilisation de nutriments dans les organes de stockage durant la croissance : un fruit en croissance est un système complexe de tissus en activité métabolique. De grosses quantités de réserves de nutriments sont accumulées dans les tissus de stockage.

Pour la mangue, cette accumulation concerne les éléments suivants :

- Sucres : glucose et fructose sont pratiquement absents lors de cette phase, l'apparition de sucres réducteurs marque la fin de la prématuration. Puis les sucres totaux augmentent brutalement à l'approche de la maturité.
- Acides : après augmentation aux premiers moments de la croissance, ils déclinent rapidement au cours de l'évolution.
- Amidon : sa quantité augmente tout au long de la maturation, puis stagne au moment de la récolte.
- Tanins : baisse progressive de la concentration.

A ce niveau là, le fruit est dit "mature", la récolte peut alors commencer. La crise climactérique s'observe par un pic élevé de l'intensité respiratoire (Cf. Figure 2).

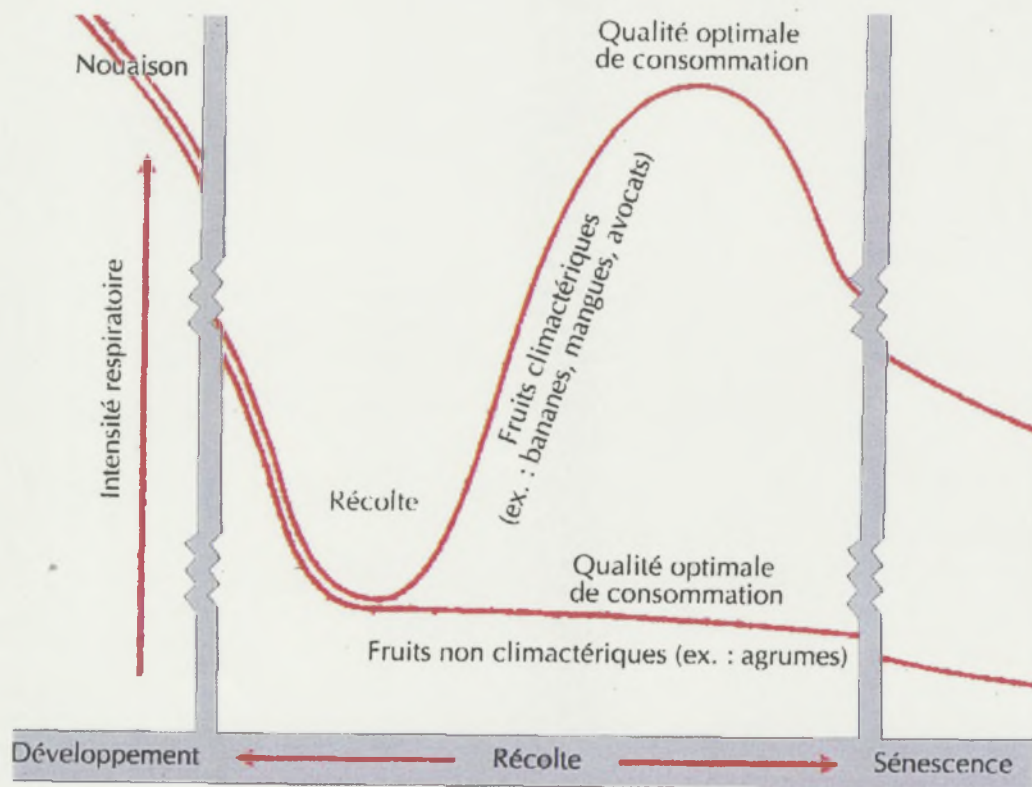


Figure 2 : Cycles des fruits climactériques et non climactériques

Le producteur choisira le stade de récolte en fonction des impératifs commerciaux (stockage à basse température ou vente au détail plus ou moins rapide). Un amateur préférera sans doute récolter des mangues pratiquement mûres.

3.2- LA MATURATION APRES LA CUEILLETTE

Le fruit a alors atteint le stade de maturité. La maturation peut aussi bien commencer sur l'arbre que après la cueillette, à l'exception de l'avocat, fruit climactérique mais qui ne peut pas mûrir sur l'arbre..

Différentes transformations se déroulent alors :

- Transformation de l'amidon en sucre et diminution de l'acidité
- Disparition des pigments verts de la peau, et apparition des pigments caroténoïdes.
- Coloration de la chair en jaune - orangé et ramollissement
- Apparition du parfum et du goût caractéristique de la mangue

La respiration de la mangue est beaucoup moins importante qu'au stade précédent. Si le fruit a été laissé sur l'arbre, il mûrira normalement mais au point d'attache entre le pédoncule du fruit et l'axe de la panicule florale, il se forme des assises de tissus liégeux qui arrêtent complètement les apports de sève et préparent la séparation du fruit. Quand le fruit sera complètement mûr, il se détachera de l'arbre. Après sa chute son déclin commencera en particulier par le brunissement de la chair. Il en est de même si le fruit mûrit hors de l'arbre.

Le fruit mûr est plus sensible aux attaques fongiques, la chair plus sucrée et peu acide étant favorable au développement des micro-organismes.

3.3- LA RECOLTE DU FRUIT

Il est donc particulièrement intéressant pour le producteur, de savoir déterminer le point de récolte des différentes variétés qu'il cultive afin de mettre à la disposition de ses clients des fruits de qualité.

Les fruits cueillis immatures se rident, car les pertes ne sont plus compensées par des apports de sève, la chair reste blanche et ferme, acidulée, mais sans aucun goût. La maturation artificielle à l'éthylène ou à l'acétylène ne produit aucune amélioration. Cueillis un peu plus tard mais encore immatures, la chair commence à se colorer mais la qualité est toujours aussi mauvaise. On constate malheureusement que des producteurs soit par négligence, soit par appât du gain, livrent sur le marché des mangues insipides qui discréditent cet excellent fruit.

Les fruits cueillis à maturité mûrissent normalement. C'est en les récoltant à ce moment qu'ils pourront le mieux se conserver soit à la température ambiante, soit, plus longtemps à basse température.

Ensuite, plus on retarde la récolte, plus la durée de stockage possible sera raccourcie et plus le fruit sera fragile. Lorsque les délais entre la coupe et la mise en vente sont courts, les fruits sont en général destinés à la consommation sur place.


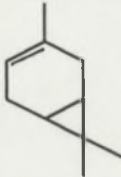
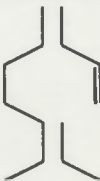
Les fruits exportés par avion sont entreposés à l'arrivée dans des locaux à une température d'environ 15°C puis évacués au fur et à mesure des besoins. Ils sont donc souvent récoltés à un stade un peu plus avancé que pour une conservation de longue durée. Le point de récolte doit être déterminé de façon à ce qu'ils se comportent bien pendant le transport et le stockage temporaire et satisfassent par leur qualité les besoins de l'importateur. En général, on récolte "au début de la coloration", c'est à dire quand la pigmentation verte commence à disparaître ; les récoltes doivent être fréquentes afin que les fruits n'évoluent pas trop rapidement entre deux passages.

Les chercheurs ont essayé de déterminer les caractéristiques des fruits au stade mature, mais le problème est compliqué par le fait que celles-ci ne sont pas identiques pour toutes les variétés.

4- La formation de l'arôme

De nombreux composés appartenant à diverses classes ont été identifiés, tels que des alcools, des aldéhydes, des esters, des acides et des lactones mais les hydrocarbures mono et sesquiterpéniques prédominent. De plus, la composition de ces arômes très différentes d'un cultivar à un autre rend difficile la description générale de l'arôme de la mangue.

Les structures des principaux hydrocarbures terpéniques détectés dans la mangue sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous.

Nom	Masse moléculaire et point d'ébullition	Note aromatique	Formule	Seuil de détection (mg/l) dans l'eau à 20°C
α -pinène (monoterpène)	MM=136 PE=157°C	chaude, résineuse, odeur de pin rafraîchissante		1
δ -3-carène (monoterpène)	MM=136 PE=165°C	odeur citronnée, diffusive et pénétrante		?
β -myrcène (monoterpène)	MM=136 PE=167°C	douce odeur presque citronnée, résineuse, balsamique, gomme		0.042

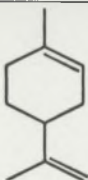
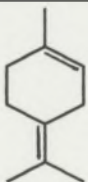
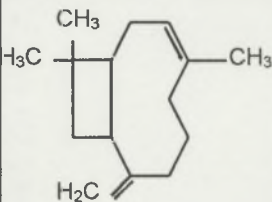
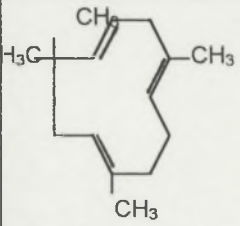
Limonène (monoterpène)	MM=136 PE=177°C	citronnée, fraîche, légère et douce		0.21
Terpinolène (monoterpène)	MM=136 PE=184°C	douce, plaisante, odeur de pin		0.2
β -caryophyllène (sesquiterpène)	MM=204 PE=256°C	boisée, épicée, sèche, note de giroflée		0.16-0.48
α -humulène (sesquiterpène)	MM=204	florale		0.16-0.6

Tableau 3 : Caractéristiques de quelques terpènes trouvés dans la mangue

Du point de vue quantitatif, les teneurs diffèrent considérablement d'un cultivar à l'autre.

La première étape de leur biosynthèse est la formation de l'isoprène actif, mélange de pyrophosphate d'isopentenyle et de pyrophosphate de diméthylallyle isomères, à partir de trois molécules d'acétyl CoA et d'ATP.

La condensation de ces deux unités en C5 conduit à la formation du pyrophosphate de géranyle (PPG), précurseur des monoterpènes acycliques et l'isomérisation du pyrophosphate de géranyle conduit au pyrophosphate de néryle, précurseur des monoterpènes cycliques (Schéma 1).

La prényltransférase, enzyme responsable de la formation du PPG, catalyse la condensation de ce composé avec une molécule de PP d'isopentényle pour former le pyrophosphate de *trans* farnésyle qui est le précurseur des sesquiterpènes. L'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* permet d'accéder aux sesquiterpènes. Les voies hypothétiques de synthèse de différents sesquiterpènes chez *Hymenaea* à partir du pyrophosphate de farnésyle sont indiquées dans le schéma 2.

La présence de β -D glycosides de monoterpènes est connue depuis longtemps (*Pelargonium odoratissimum*, BOURQUELOT et BRIDEL, 1913). Plus récemment, la présence de tels composés est signalée dans de nombreuses plantes : rose, jasmin, menthe, raisin muscat, fruit de la passion, papaye, abricot, mangue... Ces glycosides peuvent correspondre soit à des formes de transport des terpènes, soit à des mécanismes de protection pour des espèces très réactives telles que l' α -terpinéol, soit à un mécanisme de formation du pool des monoterpènes en évitant la synthèse des terpènes supérieurs.

L'hydrolyse enzymatique ou acido-catalysée (par chauffage du jus de fruit par exemple) de ces composés conduit à la libération d'alcools terpéniques.

Du point de vue de l'arôme, ces composés jouent un rôle de précurseurs d'arôme.

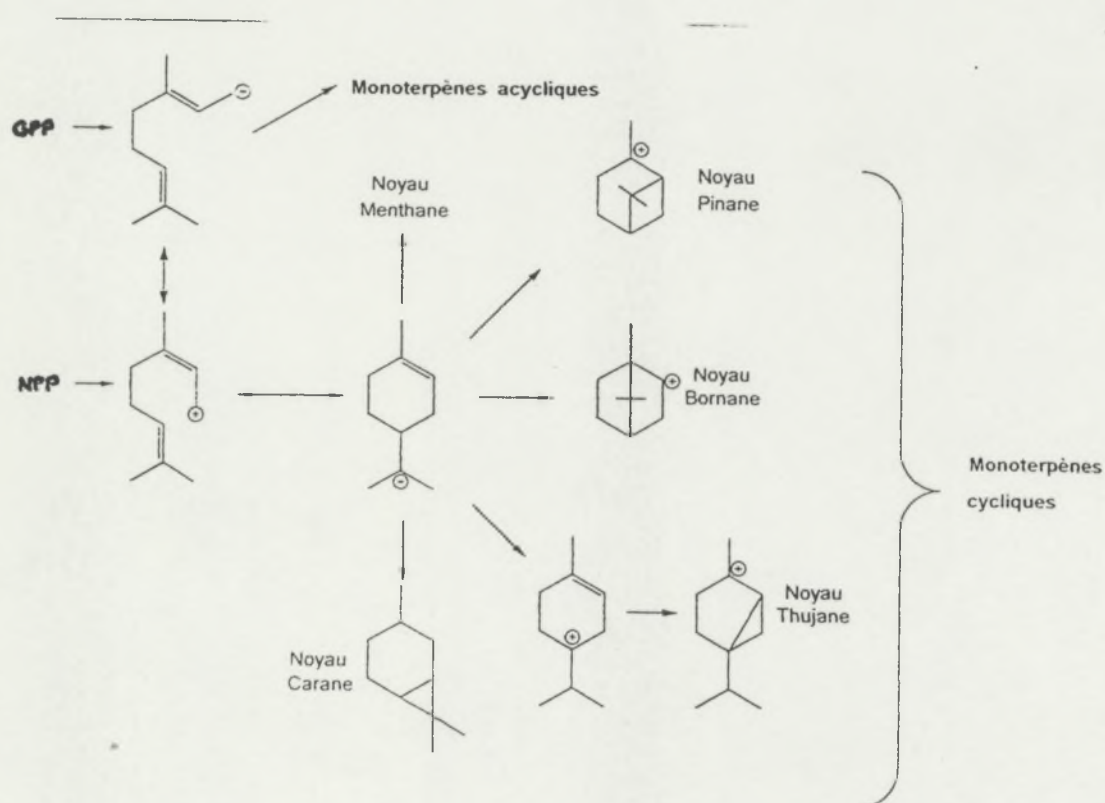


Schéma 1 : Voie hypothétique de synthèse des monoterpènes (d'après Banthorpe et Charlwood, 1980).
GPP, pyrophosphate de géranyle ; NPP, pyrophosphate de néryle.

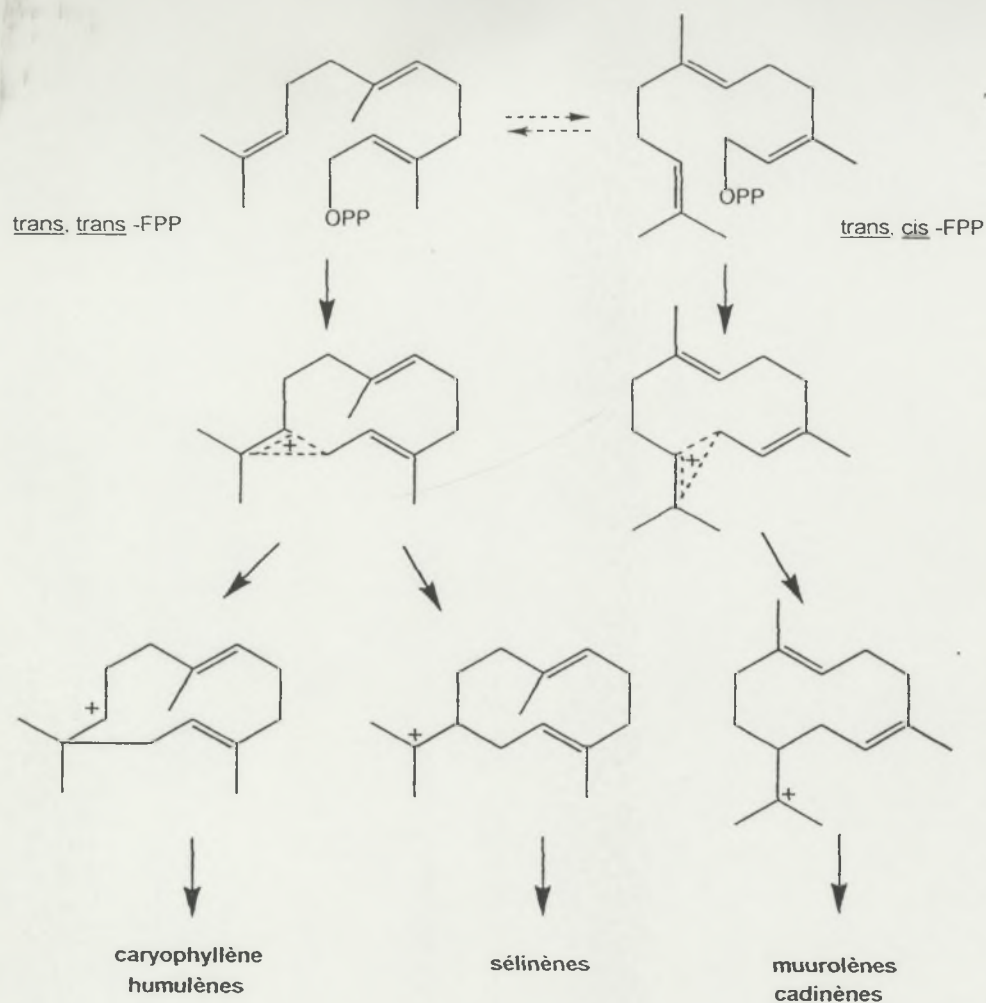


Schéma 2 : Voies hypothétiques de synthèse des sesquiterpènes chez Hymenaea (d'après Martin et al. 1976). FPP, pyrophosphate de farnésyle.

L'étude de MACLEOD et SNYDER (1985) concernant l'évolution des terpènes dans la mangue au cours de l'évolution du fruit a montré que la concentration en terpènes augmente pendant la phase de maturation après la cueillette pour diminuer ensuite lorsque le fruit devient mûr. Les auteurs ne donnent néanmoins pas d'indication sur l'état physiologique des fruits notamment en ce qui concerne la teneur en eau.

2- PRESENTATION DE QUELQUES METHODES D'EXTRACTION ET D'IDENTIFICATION DES AROMES

1-La technique de l'espace de tête ou headspace

1.1- PRINCIPE

L'espace de tête (Headspace) est une technique d'extraction fonctionnant en tandem avec une installation C.P.G (Chromatographie en Phase Gazeuse). Elle est appliquée à la détermination de composés volatils présents dans la phase vapeur, en équilibre avec la phase liquide ou solide de la matrice à analyser.

L'analyse de l'espace de tête est tout particulièrement adaptée aux échantillons dont la nature de la matrice empêche une injection directe en C.P.G ou lorsque la préparation de l'échantillon elle-même prend trop de temps.

Il existe deux types d'espace de tête : l'espace de tête statique et l'espace de tête dynamique. Nous nous attarderons sur ce dernier puisque c'est cette méthode que nous utiliserons pour notre étude.

La technique de l'espace de tête dynamique consiste à entraîner par un courant de gaz inerte les composés volatils émis par la matrice jusqu'à un piège où ils sont adsorbés et concentrés, ce qui permet l'accumulation de tous les constituants initialement présents dans la phase vapeur et le déplacement de l'équilibre vers celle-ci. Il y a appauvrissement de la phase liquide ou solide au bénéfice de la phase vapeur.

A la suite de cette étape, les composés adsorbés sont récupérés soit par extraction au moyen de solvants suivie d'une phase de concentration, soit par désorption thermique, ce qui a l'avantage de ne pas diluer les analytes et de générer le moins possible d'artefacts (Figures 3.a et 3.b).

La désorption à l'aide d'un solvant est moins utilisée car le solvant peut lui-même se mélanger avec les composés volatils.

La fraction volatile est finalement transférée vers l'appareil de chromatographie en phase gazeuse.

Deux méthodes différentes de la désorption thermique peuvent être utilisées pour le transfert de l'échantillon dans la colonne :

- *La désorption lente* avec un second piégeage sur un piège froid placé immédiatement avant l'entrée de la colonne capillaire.

Les adsorbants les plus fréquemment utilisés sont des polymères poreux tels que le Tenax®, le Porapak®, ou le Chromosorb®. Ils sont tous caractérisés par une surface

spécifique plus petite que les adsorbants de type charbon actif. Cette technique de désorption permet d'utiliser un nombre relativement important d'adsorbants.

Les principaux désavantages de cette technique sont une mise en œuvre plutôt complexe, la nécessité d'automatisation pour obtenir des résultats reproductibles, et les problèmes de coût et de manipulation de l'azote liquide.

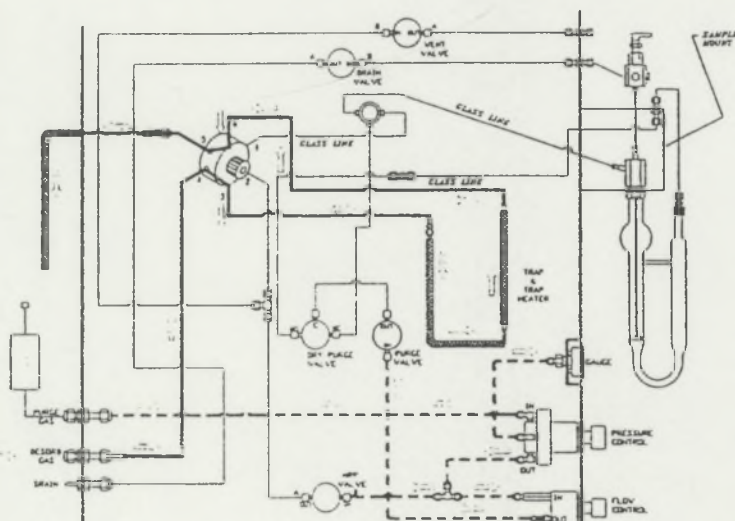


Figure 3.a : Espace de tête-mode dynamique (Système Tekmar) :

A noter que certains appareils comportent un système cryogénique qui permet de concentrer les composés volatils avant leur injection en CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) ou GC/MS (Chromatographie en phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse).

- La désorption rapide sans piégeage cryogénique.

Le charbon actif et le carbone graphite sont utilisés comme adsorbants.

Le principal désavantage est la difficulté à atteindre rapidement, avec un système de chauffage conventionnel, les hautes températures (au moins 700 °C) requises pour permettre la récupération complète de l'échantillon. Ceci est possible en limitant la quantité d'adsorbant, qui ne doit pas excéder 5 mg.

Une nouvelle technique basée sur l'énergie des micro-ondes a été développée par Rektorik (Cf. Figure 3.b).

Ce système permet un chauffage très rapide du charbon actif, du carbone graphite et d'autres adsorbants à des températures suffisamment élevées sans limitation prohibitive de la quantité d'adsorbant. Les composés adsorbés sur la phase solide sont chauffés uniformément et sélectivement selon leur propre pouvoir d'adsorption des micro-ondes.

Cette technique de désorption par les micro-ondes est caractérisée par un transfert direct de l'échantillon, concentré au préalable sur l'adsorbant, dans la colonne capillaire, ce qui limite les phénomènes d'interférence et de perte de résolution due à l'élargissement des pics. Pour cela la désorption doit être faite dans un laps de temps très court.

Cela influence le choix de l'adsorbant, sa quantité, l'énergie nécessaire à la désorption, et le débit de gaz à travers le piège.

Dans le cas de la désorption par les micro-ondes, le choix est basé sur la surface spécifique de l'adsorbant et sur sa capacité à être chauffée.

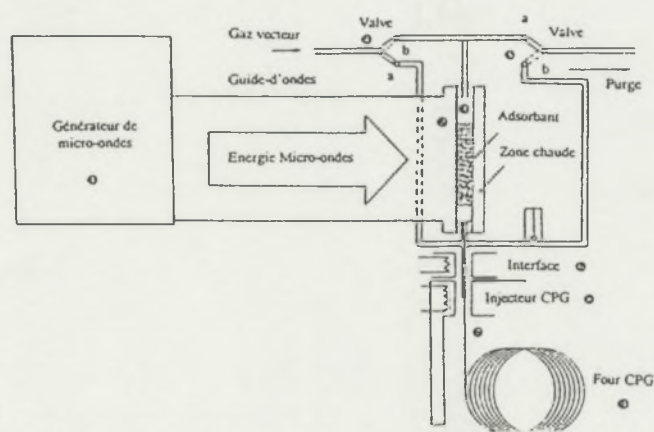


Figure 3.b : Espace de tête-mode dynamique (Système Rektorik) :

Dans ce système, les composés volatils sont désorbés sous l'action de micro-ondes et sont ensuite injectés en CPG ou GC/MS.

Dans les deux techniques décrites ci-dessus, on utilise divers types de pièges :

- Le charbon actif possède une grande capacité d'adsorption. Il présente cependant l'inconvénient d'induire des changements de structure lors des désorptions

thermiques. Ces altérations sont dues à des impuretés contenues dans le charbon actif et qui jouent le rôle de catalyseurs. Afin de minimiser ces perturbations, les pièges sont soumis à un conditionnement thermique de 210 °C pendant 35 minutes.

- Le graphite permet un recouvrement plus complet et reproductible par rapport au charbon actif, des composés à moyens et hauts points d'ébullition. Par contre, il y a création de liaisons parfois irréversibles avec certains types de molécules.

- Le Tenax® (oxyde de 2,6-diphenyl para-phenylene) possède une haute stabilité thermique. Il permet une désorption très rapide des volatils et une bonne récupération des composés à hauts points d'ébullition. Cependant, il présente une faible capacité d'adsorption et il nécessite une cryodésorption. La désorption par les micro-ondes est impossible car il absorbe peu les micro-ondes.

Pour notre étude, nous avons donc retenu cette méthode car elle présente de nombreux avantages analytiques, et en particulier, une grande sensibilité.

Cette technique, qui est essentiellement qualitative mais aussi semi-quantitative, offre de bons résultats en raison de la grande diversité de pièges utilisables.

La méthode de désorption thermique utilisée dans notre étude a été la désorption rapide à l'aide de l'énergie des micro-ondes en utilisant le *MW-1 Microwave Sampler* mis au point par J.REKTORIK.

1 2- TECHNIQUE

1.2.1- Le MW-1 Microwave Sampler : Principe

Le générateur de micro-ondes ❶ fournit de l'énergie micro-ondes à la cavité rectangulaire ❷.

Après introduction du piège mobile ❸ dans la cavité ❷, la fraction volatile restée sur le piège est d'abord purgée par un gaz vecteur (position "a" des valves ❹ et ❺ actionnées électriquement).

Les valves sont ensuite basculées en position "b" et le gaz vecteur balaie le piège puis la colonne capillaire.

En allumant le générateur de micro-ondes, l'énergie des micro-ondes est transférée sur l'adsorbant enrichi, qui est très rapidement chauffé à haute température.

L'échantillon est désorbé en quelques secondes et balayé à travers l'interface chauffée ❻, jusqu'à la colonne capillaire ❼.

L'injecteur CPG ❸ est simplement utilisé comme connexion chauffée entre l'interface et le four ❾.

L'appareil est représenté sur la Figure 4 suivante.

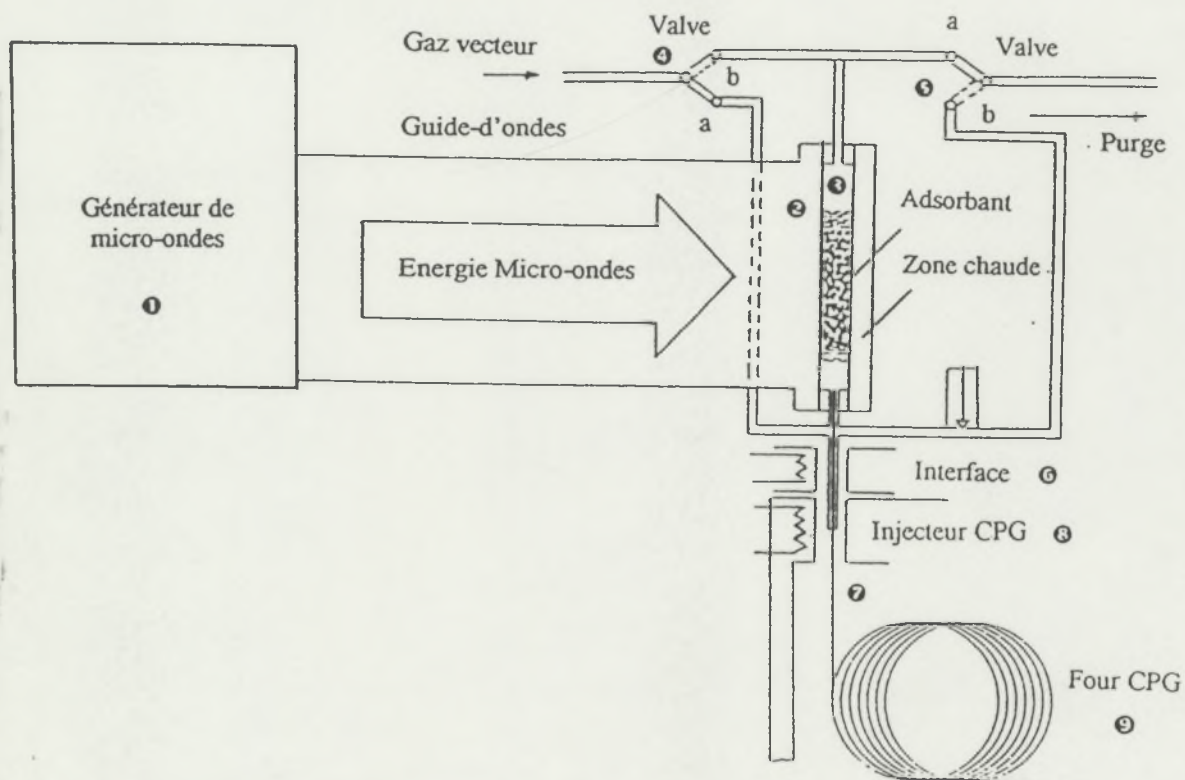


Figure 4 : schéma du principe de l'appareil mis au point par Rektorik

La désorption par les micro-ondes est une technique applicable à une large gamme de substances volatiles.

1.2.2- Les pièges utilisés

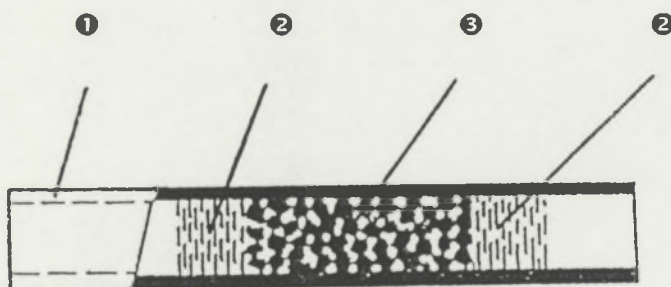
Afin d'extraire au mieux les volatils émis d'une matrice, on utilise plusieurs types de pièges. Ceux-ci diffèrent par la nature de la phase et par la granulométrie des particules qui la constituent. On peut ainsi extraire de façon sélective les composés volatils selon leur polarité et leur encombrement stérique. La synthèse des informations obtenues sur chacun des pièges permettra de donner une représentation olfactive proche de la réalité.

Les pièges sont constitués d'un tube ❶. L'énergie des micro-ondes chauffe uniquement le matériel adsorbant, tandis que le tube reste froid exceptée la partie en contact avec l'adsorbant.

Ainsi, le matériau constituant le tube doit résister à de hautes températures et aux chocs thermiques.

Les céramiques non poreuses de haute pureté satisfont au mieux ces exigences. Le matériel adsorbant ❸, de taille de particule définie et de volume entre 50 et 200 mm³ est maintenu dans le tube par de la laine de verre ❷.

COUPE D'UN PIEGE :



❶ : Tube de céramique.

❷ : Laine de verre.

❸ : Adsorbant.

Le même piège peut être utilisé plusieurs fois après nettoyage.

Trois types de pièges sont disponibles :

- *Piège bleu* contenant un adsorbant de type charbon actif (20/35 mesh) et possédant la plus grande surface spécifique (1050 m²/g). Ce type d'adsorbant est recommandé pour les composés à bas point d'ébullition.

- *Piège rouge* contenant du carbone graphite (carbopack B¹ 60/80 mesh) et possédant une surface spécifique de 100 m²/g. C'est le piège le plus utilisé pour les composés à moyen et haut point d'ébullition.

- *Piège vert* contenant du carbone graphite (carbopack C¹ 60/80 mesh), possédant une surface spécifique de 10 m²/g et permettant la meilleure récupération des composés lourds et polaires.

1.2.3- Conclusion

Durant ces dernières années, la technique de piégeage des substances volatiles sur un support solide est devenue de plus en plus répandue. Cette tendance peut s'expliquer par les facteurs suivants :

- Le besoin d'analyser des substances volatiles à des concentrations très faibles. L'enrichissement sur une phase solide est une bonne alternative pour la détection de substances présentes à des concentrations très faibles.

- La nécessité fréquente de collecter des échantillons en dehors du laboratoire analytique et de les stocker un certain temps avant l'analyse.

Les principaux avantages de la technique de désorption thermique sont :

- L'obtention de hauts facteurs d'enrichissement dans des échantillons non dilués.
- L'absence d'interférence du solvant et de ses impuretés inévitables.

¹ : marque déposée de Supelco.

Le mesh est une mesure inversement proportionnelle au diamètre des particules.

2- Isolation des arômes par Distillation-Extraction : la méthode Likens-Nickerson

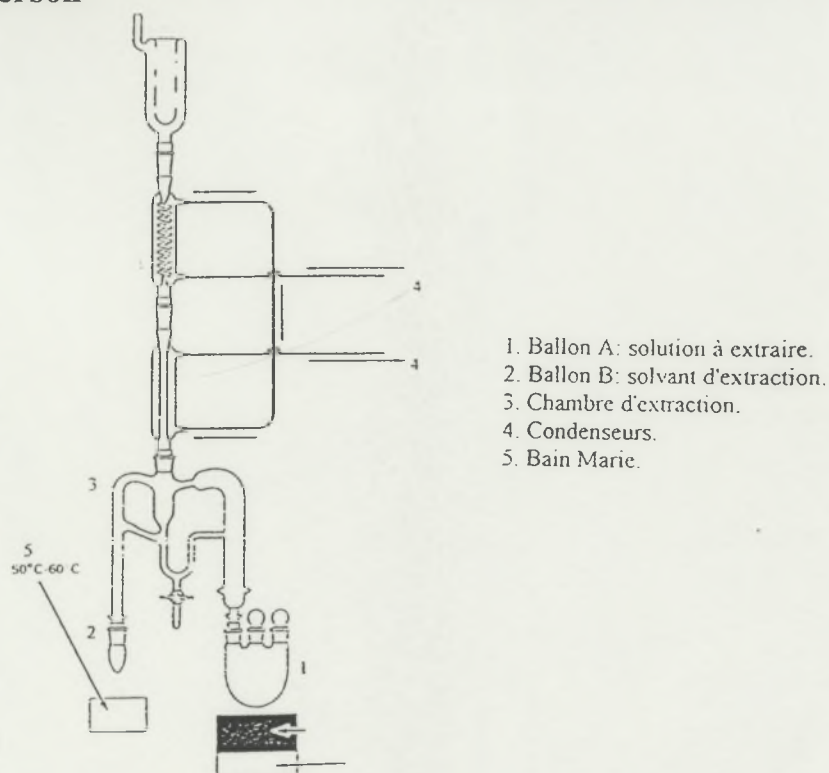


Figure 5 : appareil d'extraction du type Likens-Nickerson (Dhuique-Mayer, 1995)

Cette technique consiste à faire un entraînement à la vapeur et une extraction par solvant, simultanément. La pulpe de mangue est en suspension dans l'eau. Dans un autre ballon une faible quantité de solvant est portée à ébullition simultanément. Les deux flux de vapeur se mélangent avant d'être condensés sur le réfrigérant. Le solvant chargé de composés organiques entraînés par la vapeur d'eau retourne dans le ballon à solvant.

3- Extraction par solvant (Chane-Ming 1999, Dhuique-Mayer 1995)

Principe général :

L'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide consiste à extraire les composés aromatiques d'un milieu liquide par dissolution au contact d'un solvant dans lequel les composés sont plus solubles que dans le milieu initial.

En règle générale, on utilise un solvant à bas point d'ébullition pour extraire les composés légers et un solvant à haut point d'ébullition pour les composés lourds, l'eau étant le milieu initial.

Protocole opératoire :

On utilise le pentane comme solvant d'extraction pour ses propriétés apolaires et son bas point d'ébullition. De plus les composés majoritaires de la mangue étant des hydrocarbures apolaires, ils justifient le choix de ce solvant.

Dans une ampoule à décanter, on met de la pulpe de mangue diluée dans de l'eau distillée. On ajoute du pentane et on extrait les composés aromatiques par forte agitation pendant deux minutes. On laisse reposer la solution puis on récupère la phase organique petit à petit en agitant doucement. Les 2 phases obtenues sont séparées par décantation. La phase organique supérieure est recueillie et la phase aqueuse est extraite 2 fois avec du solvant.

Les extraits sont rassemblés, séchés sur sulfate de sodium (Na_2SO_4) anhydre et concentrés sous un léger courant d'azote. L'extrait concentré sera injecté en CPG/SM pour l'identification.

4- Extraction directe au pentane des hydrocarbures terpéniques

Ces molécules apolaires majoritaires dans la composition aromatique de la mangue, sont extraites par extraction solide-liquide directe par broyage de l'échantillon de purée en présence du solvant d'extraction.

L'échantillon visqueux (purée fraîche, rétentat de microfiltration tangentielle) est broyé avec de l'octan-2-ol puis additionné de pentane à 4°C. La phase pentane est récupérée et l'extraction recommence 4 fois de la même façon.

Après la dernière extraction, les restes de purées sont collectés et joints à la phase pentane. L'ensemble est centrifugé et la phase pentane est récupérée.

Pour un échantillon liquide (perméats de microfiltration tangentielle et rétentats d'osmose inverse), il est directement mélangé au pentane et à l'octan-2-ol. La phase pentane est alors récupérée.

La phase pentane est ensuite séchée sur Na_2SO_4 anhydre puis concentrée.

3- TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MANGUE

1- Etude de la formation des arômes chez quelques fruits climactériques

Cette étude est intéressante pour nous vu que la mangue est un fruit climactérique. La formation des arômes de la mangue se rapprochera sensiblement de celle de ces fruits (bananes, pommes).

L'auteur de cette recherche, F.DRAWERT, insiste surtout sur l'activité des enzymes en rapport direct avec la formation de ces arômes ainsi que sur certains acides aminés, précurseurs d'un grand nombre de substances aromatiques. Il distingue deux types d'arômes : les arômes primaires, ceux du fruit intact, et les arômes secondaires, ceux qui se forment lors de la destruction des cellules des fruits. Cette destruction se fait à une vitesse énorme à cause de processus enzymatiques immédiats.

Il faut souligner aussi que la période de l'analyse se fait autour de la crise climactérique de ces fruits. On remarque donc que ces enzymes sont soumises à une fluctuation rythmique assez forte (Cf. figure 6). Le fait de stocker les fruits à 3°C durant 40 jours puis dans une cuve étanche climatisée à 15°C a permis de constater que dans ces conditions, la respiration pendant la phase climactérique augmente.

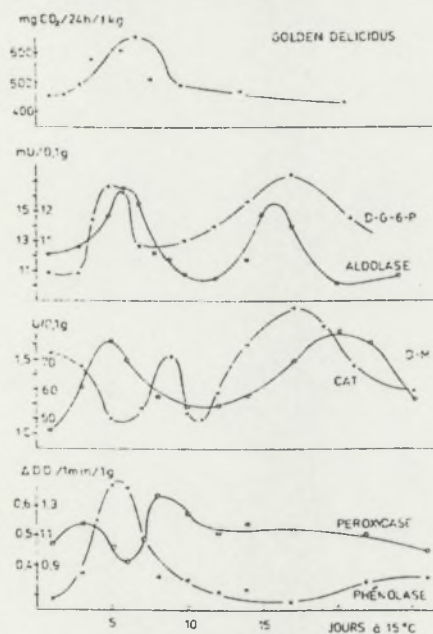


Figure 6 : Evolution de quelques actions enzymatiques des pommes "Golden Delicious" à la phase climactérique

Valeurs à droite : Glucose-6-phosphate déshydrogénase (D-G-6-P); Catalase; Phénolase

Valeurs à gauche : Aldolase; Malate déshydrogénase (D-M); Peroxydase

1.1- LA FORMATION DES AROMES

La figure 7 montre l'évolution des arômes des pommes "Cox Orange" à la phase climactérique. Ce sont les esters n-butyliques de l'acide acétique et l'ester n-hexylique de l'acide acétique, qui sont typiques pour cette variété. Ils ont introduit, pour ces variétés dont l'arôme se compose surtout d'esters, le terme technique : type ester. De même la figure 8 indique l'évolution des arômes des pommes "Glockenapfel" à la phase climactérique. Les composés importants de l'arôme sont les alcools méthyl-2-butanol-1 et hexanol-1 qui caractérisent cette variété comme représentants du type alcool.

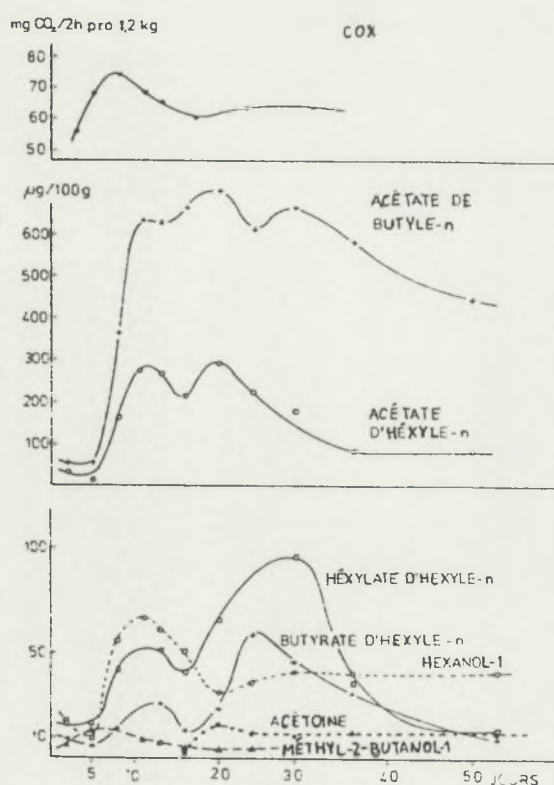


Figure 7 : Evolution des arômes ($\mu\text{g}/100\text{g}$) des pommes "Cox Orange" à la phase climactérique et pendant la maturation ultérieure. T° de stockage = 17°C

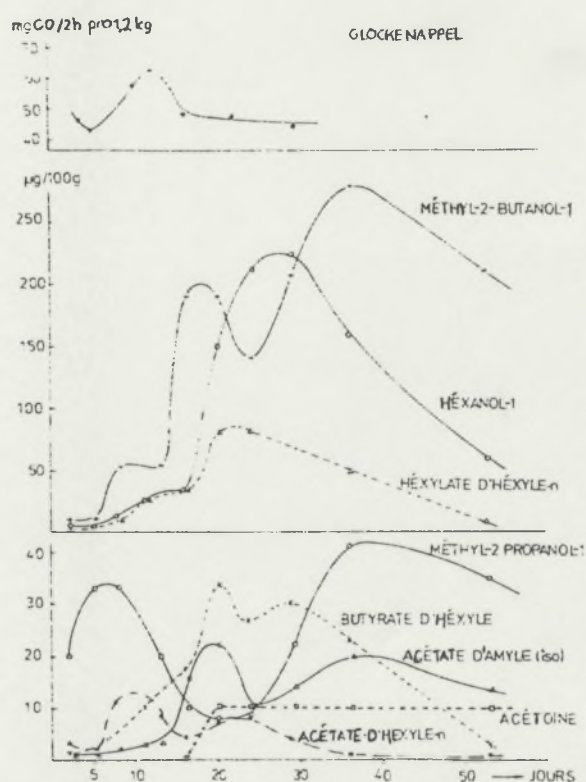


Figure 8 : Evolution des arômes ($\mu\text{g}/100\text{g}$) des pommes "Glockenapfel" à la phase climactérique et pendant la maturation ultérieure. T° de stockage = 17°C

Pour pouvoir comprendre la composition des arômes qui déterminent le mieux la qualité d'un fruit, les chercheurs ont établi une série biologique (Cf. figure 9).

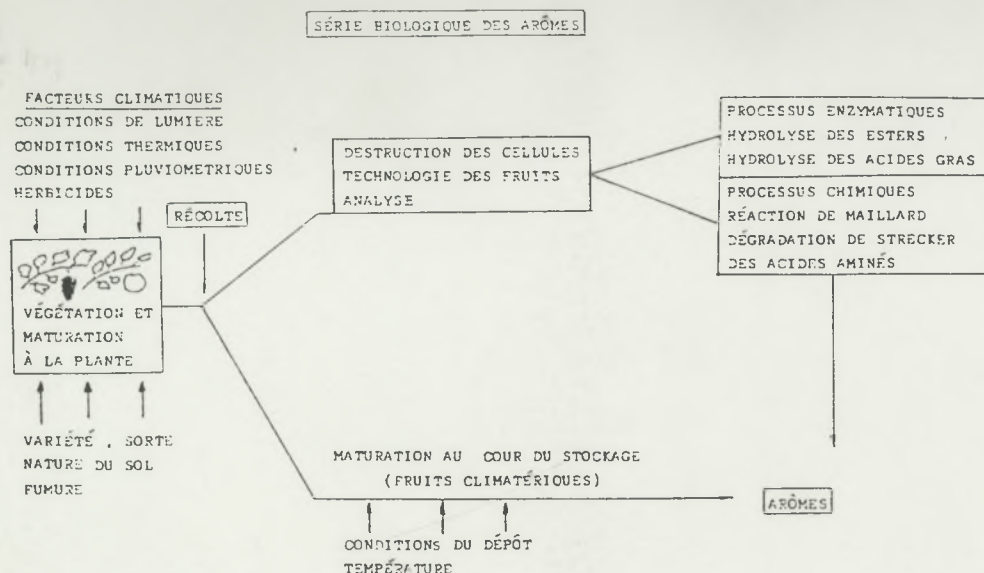


Figure 9 : Série biologique des arômes

Le premier membre de cette série biologique est caractérisé par un grand nombre de facteurs externes et internes, qui influencent la croissance et la maturation du fruit sur la plante.

Pendant la croissance et la maturation des fruits climactériques sur la plante, peu de substances volatiles typiques se forment. Cela s'observe sur le tableau 3, en étudiant la pomme "Cox Orange", représentant du type ester. Cette constatation peut être intéressante pour notre étude.

Essais	Croissance			Récolte	Stockage à 5 °C				
	12.7	2.8	23.8	13.9	4.10. 5	20.11 52	9.12. 71	9.2. 133	8.3. 160
Substances aromatiques									
Durée du stockage (jours)	µg/100 g								
Acétate de butyle-n	(*)	9	15	25	220	1550	1820	1730	1480
" d'amyle (iso)	1	2	3	2	3	25	30	18	15
" d'amyle-n	—	—	3	2	4	10	11	10	9
" d'hexyle-n	7	8	9	20	70	440	420	440	320
Butyrate d'hexyle-n	8	3	4	5	9	95	120	240	100
Hexylate d'hexyle-n	15	14	14	17	22	85	230	220	110
Butanol-1	2	4	7	5	7	15	20	17	40
Méthyl-3-butanol-1	3	7	5	3	5	9	25	20	9
(Méthyl-2-butanol-1)									
Pentanol-1	1	1	2	2	1	2	6	5	2
Hexanol-1	4	4	4	4	16	20	175	95	45
Pentanol-2	50	17	6	7					
Acétoïne						25	26	23	23

(*) moins que 1 µg/100 g.

Tableau 3 : Formation des arômes des pommes "Cox Orange" au cours de la croissance et du stockage

Comme le montre ce tableau, les substances importantes de l'arôme : l'acétate de butyle, l'acétate d'hexyle, l'hexylate d'hexyle, le butyrate d'hexyle, l'acétate d'iso-amyle et l'acétate d'amyle-n ne se forment qu'après la récolte, c'est à dire au cours de la phase climactérique. Dans l'arôme de la pomme "Cox Orange", la teneur en alcools est beaucoup plus faible que celle en esters. Ce qui est intéressant, c'est la diminution du pentan-2-ol aux différents stades de la maturation sur l'arbre. Après la récolte et le stockage, il disparaît tout à fait. Le pentan-2-ol se trouve aussi dans les feuilles. On pourrait lui attribuer la fonction d'un facteur d'immaturité.

Tous les résultats précédemment décrits et concernant les composés importants de l'arôme des pommes sont presque identiques et valables pour les bananes.

1.2- L'ACTION DES ENZYMES

En ce qui concerne les esters trouvés dans les "Cox Orange" et les bananes, il s'agit de substances primaires (arômes originels). C'est seulement dans le cas où les enzymes sont inhibées, au moment de la destruction des cellules, par exemple en ajoutant du méthanol jusqu'à une concentration finale d'à peu près 70%, qu'ils pourront obtenir ces arômes originels. (Cf. Figure 10).

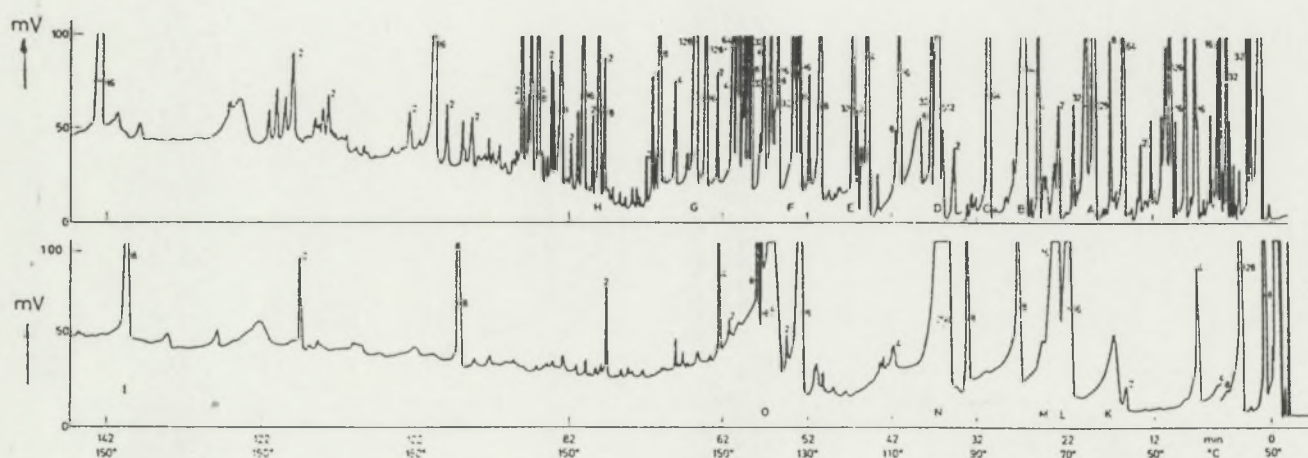


Figure 10 : Influence de l'inhibition d'enzymes sur la composition des arômes de bananes.

Partie supérieure : inhibition immédiate ; Partie inférieure : inhibition retardée de 60min. Colonne en polypropylène ; 100m ; 0,25mm ; 1,2mlN₂/min ; détecteur à ionisation de flamme ; injection d'un concentrat d'arômes : 1µl. Split : 1 : 50.

A = Acétate de méthyl-2-propyle; B = Acétate de butyle-n; C = Acétate de pentyle-2; D = Acétate de méthyl-3-butyle; E = Butyrate de méthyl-2-propyle; F = Butyrate de butyle-n; G = Méthyl-3-butyrate de méthyl-3-butyle; H = Butyrate d'hexyle-n; I = Eugénol-méthyléther; K = Méthyl-2-propanol-1; L = Hexanal; M = Butanol-1; N = trans-hexène-2-al-1; O = hexanol-1.

Sans inhibition, par exemple, ils ont pu observer que, après une heure à une température de 30°C, les esters des bananes sont déjà presque totalement hydrolysés par une estérase. La partie supérieure met en évidence l'état des arômes après l'inhibition immédiate avec du méthanol, tandis que la partie inférieure de la figure montre le chromatogramme des arômes dans le cas d'inhibition retardée de 60min. Outre les produits d'hydrolyse d'esters se trouvent aussi les arômes secondaires que l'on dit formés par des enzymes, comme par exemple l'héxanal et l'hexène-2-al-1.

Comme cela est connu, l'héxanal et les hexénals sont les composés responsables du goût et de l'odeur d'herbe. Ces aldéhydes se forment surtout au stade de l'immaturité, ce qui explique pourquoi les jus de fruits immatures développent un goût et une odeur d'herbe désagréable dans les conditions d'un traitement technologique défavorable. De même l'arôme typique que l'on dit "de concombre" est dû au développement de trans-nonène-2-al-1.

Ils ont examiné la formation des aldéhydes saturés ou insaturés et des acides aldéhydiques au cours et après la destruction des cellules des pommes, bananes, concombres, raisins.

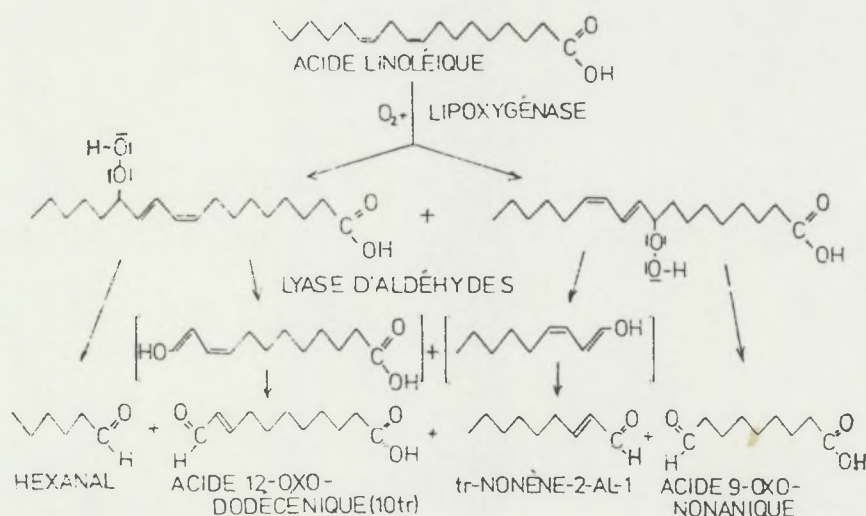


Figure 11 : Mécanisme proposé de la scission enzymatique de l'acide linoléique et formation d'aldéhydes et d'acides aldéhydiques chez les fruits

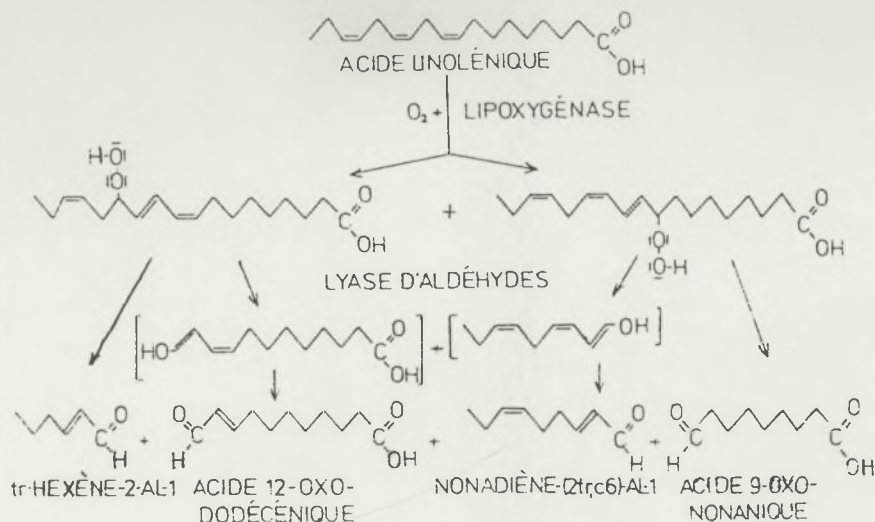


Figure 12 : Mécanisme proposé de la scission enzymatique de l'acide linoléique et formation d'aldéhydes et d'acides aldéhydiques chez les fruits

A partir de l'acide linoléique se forment d'abord des hydroperoxydes, qui subissent rapidement une scission conduisant respectivement à la formation de l'héxanal et de l'acide trans-12-oxo-dodécénique d'une part et au trans-nonène-2-al-1 et à l'acide 9-oxo-nonanique d'autre part (Cf. Figure 11).

Le mécanisme de la dégradation de l'acide linoléique (Cf. Figure 12) peut conduire à la formation du trans-hexène-2-al-1 et de l'acide 12-oxo-dodécénique d'une part et au nonadiène-2tr, 6 cis-al-1 et à l'acide 9-oxo-nonanique d'autre part.

1.3- LE ROLE DES ACIDES AMINÉS

Les exemples précédents mettent en évidence la place capitale que les processus enzymatiques tiennent pendant la destruction des cellules en ce qui concerne leur influence sur la transformation des arômes. Ces transformations ne concernent pas seulement les arômes, mais aussi les acides aminés.

Ils ont constaté que la concentration en acides aminés diminuait considérablement sans inhibition d'enzymes. Ils supposent que cela est dû à des réactions de transamination. D'un autre côté, ils ont découvert grâce à une étude sur l'arôme de banane que les acides aminés sont des précurseurs importants des arômes, notamment la valine, la leucine, l'isoleucine et la phénylalanine. Ils ont pu émettre l'hypothèse que les composants acyles et les composants alkyles se forment à partir d'acides aminés : la leucine est transaminée via l' α -céto-isocaproate ; ce dernier est métabolisé via le méthyl-3-butyryle-CoA comme composant acyle et via le méthyl-3-butanol-1 comme composant alkyle.

2- Changements aromatiques pendant la phase de maturation

Il y a quelques années, la mangue fut reconnue un peu partout dans le monde comme un fruit de qualité. C'est ainsi que l'accent s'est porté plus particulièrement sur la conservation et le transport de ce fruit. Par conséquent, préserver le fruit dans un endroit adéquat lui permettant de garder ses qualités est devenu une nécessité. Ceci implique une bonne connaissance de la physiologie et de la biochimie avant et après la récolte.

Les mangues sont souvent récoltées à un stade de maturité basé essentiellement sur ses caractéristiques physiques (couleur de la peau et de la pulpe, texture, arômes). On les laisse ensuite mûrir dans des conditions ambiantes de conservation (20°C +/- 5°C et 60 à 85% d'humidité).

Les mangues mettent ainsi environ une à deux semaines pour être mûres et donc consommables. Une étude a montré que des fruits conservés à température inférieure à 25°C, ne mûrissaient pas de façon satisfaisante même si la température critique de développement est inférieure à 10°C (LAKSHMINARAYANA & SUBRAMANYAM, 1971).

Pendant cette étape de maturation, les fruits subissent des changements physiologiques et biochimiques. Généralement, l'acidité diminue, les sucres augmentent (l'amidon se transforme en sucre), la chair et la peau développent un arôme et une couleur attrayants. Ces changements après la récolte et pendant la phase de maturation ont été souvent analysés par des chercheurs, notamment ASKAR, ABD EL-BAKI, EL-SAHAMY et IBRAHIM (1983), HULME (1971), GHOLAP, BANDYOPADHYAY et NADKARNI (1985), SELVARAJ, RAJIV KUMAR ET PAL (1989)...etc.

Y. SELVARAJ, R. KUMAR et D.K. PAL ont analysé ces changements biochimiques et les rapports qu'il y a entre ces éléments.

Ils ont donc pris sept variétés de mangue qu'ils ont analysé à différents stades de leur maturation : (1) au moment de la récolte (à maturité, le fruit est dit "mature"); (2) 2 jours après la récolte (la couleur de la pulpe commence à virer); (3) 4 jours après la récolte (la pulpe commence à être bien jaune); (4) 6 à 8 jours après la récolte (au moment où le fruit est dit "mûr" et prêt à être consommé, la durée dépend du cultivar).

Les caractéristiques des arômes des fruits sont évaluées par analyse sensorielle. L'intensité de l'arôme est enregistrée suivant 5 niveaux :

- (-) = aucun arôme
- (+) = faible arôme
- (++) = arôme modérément fort
- (+++)= arôme fort
- (++++)= arôme très fort

Voici les résultats obtenus :

Cultivars	Nombre de jours après la récolte	Arôme du fruit	Sucres totaux(%)	Acidité (en % d'acide citrique)
Alphonso	0	-	8.26	2.78
	2	+	13.65	1.44
	4	++	14.19	0.94
	6	+++	15.39	0.39
Banganapalli	0	-	4.63	2.89
	2	+	6.42	0.96
	4	+	9.38	1.13
	7	+++	12.35	0.45
Dasher	0	-	4.36	1.54
	2	+	10.1	1.23
	4	+	12.81	0.26
	7	+	14.95	0.18
Fazli	0	-	7.74	2.19
	2	-	9.87	1.17
	4	+	12.29	0.69
	7	+++	12.82	0.24
Langra	0	-	4.47	1.32
	2	-	11.18	1.05
	4	+	12.76	0.47
	7	+++	13.5	0.21
Suvarnarekha	0	-	2.78	3.44
	2	+	4	2.65
	4	++	10.58	1.69
	7	+++	14.32	0.52
Totapuri	0	-	7.16	1.69
	2	-	8.44	1.43
	4	+	9.33	1.22
	8	++	12.71	0.18

Tableau 4 : Changement des arômes, de l'acidité et des sucres totaux de la mangue pendant qu'elle mûrit.

On constate que chaque variété de mangue, au stade final de la maturation, possède un caractère aromatique différent. La saveur est principalement basée sur l'équilibre entre les sucres, les acides organiques et les nombreux composants aromatiques. Des efforts ont été faits pour établir un rapport entre l'intensité aromatique de la mangue mûre marquée par l'évaluation sensorielle et les paramètres biochimiques comme la couleur de la pulpe (marquée par les pigments de caroténoïdes), les ratios sucres/acides et acide citrique/acide malique (Cf. tableau 5).

Cultivars	Caractéristiques de l'arôme	couleur de la pulpe (D.O. à 448nm)	ratio sucre/acide	ratio acide citrique/acide malique
Alphonso	++++	1.30	39.15	3.02
Suvarnarekha	+++	1.20	27.93	2.67
Banganapalli	+++	1.05	30.48	2.29
Fazli	+++	1.02	52.20	2.08
Langra	+++	1.05	63.41	2.51
Totapuri	++	0.85	71.01	2.09
Dasheri	+	0.59	81.68	1.67

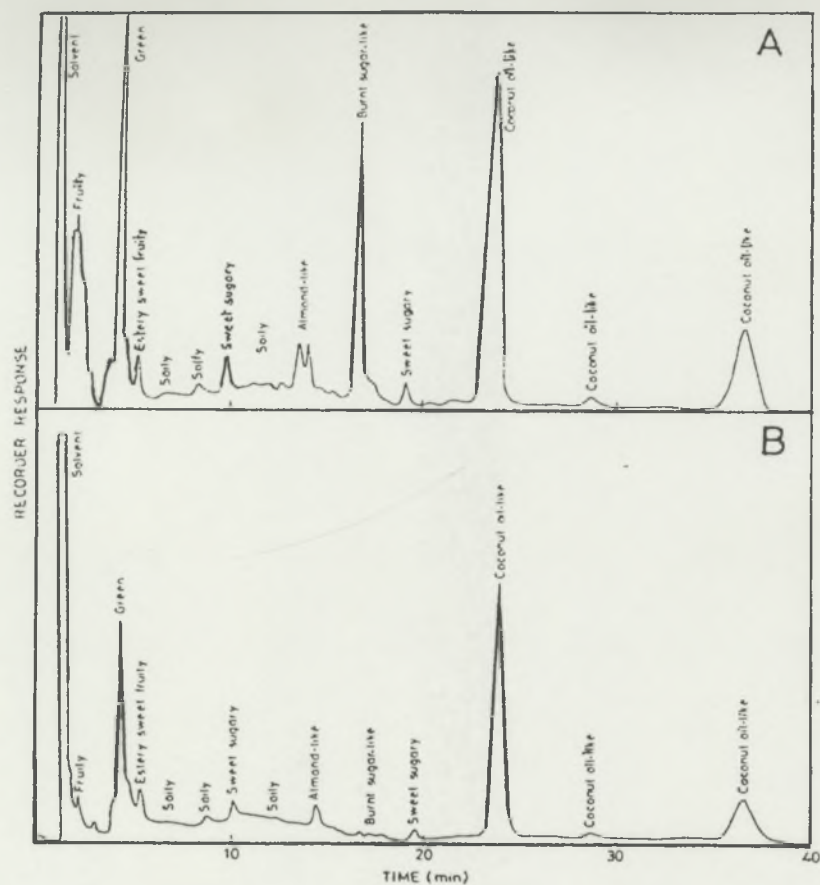
Tableau 5 : Relation de l'arôme de la mangue mûre avec la couleur de la pulpe, les ratios sucre/acide et acide citrique/acide malique.

Le cultivar "Dasheri" avec un faible arôme (+) a une quantité de caroténoïdes bien inférieure à celle du cultivar "Alphonso" qui a d'ailleurs un très fort arôme (++++). Les cultivars "Suvarnarekha", "Banganapalli", "Fazli" et "Langra" avec un fort arôme (+++) ont des valeurs intermédiaires. "Totapuri", avec un arôme moyennement fort (++) a une teneur en caroténoïdes plus faible que les 4 cultivars cités précédemment mais plus élevée que "Dasheri". "Dasheri" a aussi la valeur minimum du ratio acide citrique / acide malique. "Alphonso", avec la plus forte intensité aromatique a aussi le plus fort ratio acide citrique/acide malique. Les 5 autres ont des valeurs intermédiaires.

"Dasheri" a le ratio sucres/acides le plus élevé. Ce ratio augmente au fur et à mesure que l'intensité aromatique diminue. Tous les autres cultivars ont des ratios sucres/acides plus faibles que "Dasheri".

La relation obtenue entre l'arôme et les paramètres biochimiques peuvent être très utiles pour une première approche de la qualité gustative des différentes variétés de mangue.

GHOLAP, BANDYOPADHYAY et NADKARNI ont étudié l'effet de la température sur l'évolution de l'arôme chez la mangue *Alphonso* pendant la maturation. On laisse un échantillon de mangue mûrir à 18°C +/- 2°C pendant 21-23 jours et une autre série à température ambiante 25-30°C (Cf. Figure 13), et on observe les effets de la température de maturation sur les arômes. Les composés sont isolés par haute distillation sous vide et analysés par chromatographie gaz-liquide.



A = 25°-30°; B = 18° ± 2°C.

Figure 13 : Chromatogrammes montrant l'effet de la température sur le profil aromatique de la mangue Alphonso pendant la maturation

Il est intéressant aussi de montrer les arômes à différents stades de maturation (Cf. Figure 14). Les stades de mûrissement sont déterminés à partir de la couleur, de la texture et de l'arôme. On a ainsi pu étudier 3 niveaux :

Unripe (0-1 jour après la récolte) = la peau est verte et la pulpe est dure et aigre sans aucun arôme.

Half-ripe (6-8 jours) = la peau commence à jaunir et la pulpe est légèrement plus douce avec un léger arôme perceptible.

Fully ripe (12-24 jours) = la peau est uniformément jaune et la pulpe est bien douce et sucrée avec un arôme fort caractéristique. Elle est prête à être consommée.

UR = unripe; HR = half-ripe; TR = table ripe.

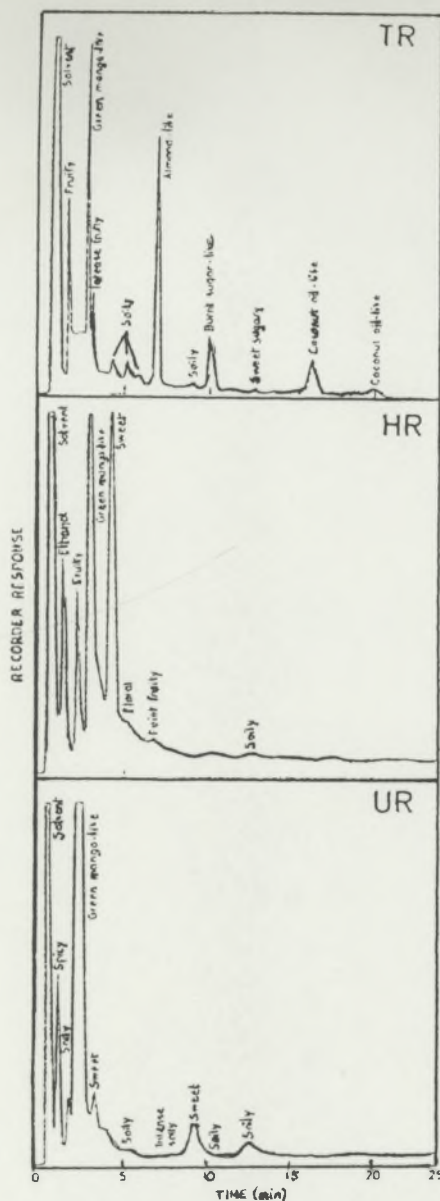


Figure 14 : Séparation par CPG et notes odorantes des concentrés d'arôme pendant la maturation à température ambiante (25-30°C) de la mangue Alphonso

Les résultats sur la mangue non mûre (unripe) donnent 10 composés ayant une odeur caractéristique c'est à dire terreuse, épicée et aigre. Pour la mangue n'est pas totalement mûre (half-ripe), le nombre de composés est le même mais les notes d'arômes sont plus fruitées, plus douces comme une mangue verte, florale et terreuse. Quant à la mangue bien mûre (fully ripe), elle renvoie une odeur d'amande et de noix de coco.

Les effets de la température de stockage de la mangue mûre après la récolte (25-30°C et 18°+/- 2°C), décrits sur la figure 13, montrent qu'il n'y a pas de différences entre le nombre de composés. En revanche, il y a une différence notable au niveau de leurs profiles. On observe une réduction des surfaces des pics pour les composés d'arômes obtenus après maintien à basse température.

3- La découverte successive des composés d'arôme de la mangue.

D'autres auteurs ont porté leur intérêt sur la composition aromatique de différents cultivars quand le fruit était mûr et ont découvert de nouveaux composés encore jamais trouvés dans la mangue.

C'est le cas de ALEXANDER J. MACLEOD et CARL H. SNYDER (1985) qui ont identifié sept nouveaux constituants dans deux cultivars de mangue venus de Floride (*Tommy Atkins* et *Keitt*). Ils ont constaté que les constituants de ces deux cultivars étaient très similaires, c'est à dire que les volatils majoritaires (>90%) sont les hydrocarbures monoterpéniques avec le δ -3-carène comme composé dominant (>60%). Cependant, la comparaison de ces résultats avec ceux publiés précédemment pour d'autres cultivars de mangue montre une légère variation, particulièrement pour le terpène majoritaire.

De même, L.G.J. ACKERMAN et P.A. TORLINE (1984) ont découvert deux nouveaux composés de la famille des acides encore jamais trouvés dans les mangues d'origine indienne : acide 3-butanoïque et acide 2-méthyl-2-buténoïque.

Le cultivar *Dashehari* a fait l'objet d'une étude en 1982, grâce à laquelle K.L. Kapur a découvert que son arôme était un mélange de 30 à 40 composés volatils et que le *cis*-ocimène et le *trans*-allocimène étaient très probablement présents.

Le cultivar indien *Alphonso*, assez répandu fut étudié par HEINZ IDSTEIN et PETER SCHREIER en 1985. Au total, 152 substances d'arôme ont été identifiées dont 70 nouveaux constituants, à l'aide de la chromatographie à haute résolution et la spectrométrie de masse.

Nous pouvons constater que de nombreuses études ont été réalisées sur la composition des arômes de la mangue dans les années 80. C'est pour cela que la liste des chercheurs ayant trouvé de nouveaux composés est relativement longue. Il m'est donc impossible de tous les citer. En revanche, tous ces chercheurs sont d'accord pour dire que la majorité des constituants de la mangue sont les hydrocarbures terpéniques et que pour chaque variété de mangue, il y a un terpène qui se détache largement des autres.

Il serait intéressant de voir maintenant les différences majeures entre plusieurs variétés de mangue.

4- Comparaison de composés volatils de quelques cultivars de mangue.

4.1- COMPARAISON DE CULTIVARS DE MEME ORIGINE

Cultivars provenant du Sri Lanka (MACLEOD, PIERIS, 1984)

Voici un exemple de 3 cultivars de mangue venus du Sri Lanka (Jaffna, Willard et Parrot). La concentration totale de volatils obtenue est respectivement de 251, 422 et 628 µg par kg de fruit frais.

Les terpènes sont les composés majoritaires des trois variétés avec 50-63% d'hydrocarbures monoterpéniques et 14-19% d'hydrocarbures sesquiterpéniques sur la totalité des composés volatils. Alors que le composé majoritaire de la mangue Jaffna est le *cis*-β-ocimène (38%), le α-terpinolène est celui des deux autres cultivars (32 et 35%). Nous remarquerons plus tard que le composé majoritaire de la mangue *Early-Gold* est le δ-3-carène.

Les esters sont produits par les 3 cultivars (2-16%), particulièrement chez la Jaffna. La plupart sont insaturés (12%). La mangue Willard contient un niveau relativement élevé d'hydrocarbures non-terpéniques (19%), incluant une série de 6 alcanes à longue chaîne, non détectés dans les autres cultivars.

Le tableau suivant regroupe des données quantitatives de quelques classes de composés aromatiques de ces 3 cultivars :

Composés	Jaffna (µg/kg)	Willard (µg/kg)	Parrot (µg/kg)
Hydrocarbures monoterpéniques	124.6	215.6	395.5
Hydrocarbures sesquiterpéniques	35.9	57.4	118.7
non terpéniques :			
-hydrocarbures (total)	8.3	78.9	26.4
-alcanes chaînes longues	—	34.2	—
Alcools	20.4	24.1	47.7
Aldéhydes	11.1	—	—
Cétones	1.8	9.3	4.4
Esters (total)	40	26.2	10.7
-insaturés	30.7	18.6	9.4
Lactones	—	—	2.5
α-Pinène	1.8	27.9	10.0
β-Pinène	7.3	8.9	17.0
Myrcène	10.8	5.9	13.8

δ -3-carène	—	11.4	73.5
Limonène	6.5	16.0	19.5
Cis- β -ocimène	95.1	4.2	11.9
α -Terpinolène	tr	135.5	219.8
β -Sélinène	—	32.5	88.5
Germacrène-D	2.0	—	—
Diméthyl disulfide	—	8.0	27.6
Benzothiazole	—	0.4	tr
Hexadecan-1-ol	9.5	16.5	27.0
A diméthylstyrène	—	3.4	2.5

tr : trace (< 0.1%)

Tableau 6 : Données quantitatives de quelques classes aromatiques de 3 cultivars du Sri Lanka.

Cultivars provenant de Cuba (PINO, ROSADO, SANCHEZ, 1989)

Les composés aromatiques de trois cultivars d'origine cubaine (Corazón, Bizcochuelo et Super Haden) ont été extraits de 300g de pulpe de fruit préalablement homogénéisée avec 400ml d'eau distillée. 0.3 mg de heptan-1-ol est ajouté en tant que étalon standard, et les volatils sont isolés par la méthode de distillation-extraction simultanée au pentane (20ml) pendant 2 heures. Les arômes extraits sont séchés sur du Na₂SO₄ et concentrés dans un volume de 0.3 ml. La séparation et l'identification se font par chromatographie liquide-gaz couplé à un spectromètre de masse.

Les résultats obtenus pour les trois cultivars sont similaires, à savoir que les composés majoritaires sont des mono. et sesquiterpènes et que le composé majoritaire est le δ -3-carène. La comparaison avec des résultats d'analyses rapportés précédemment pour d'autres cultivars montre une nette variation.

Le tableau suivant (tableau 7) nous donne quelques indications quant à la composition chimique des arômes de ces 3 mangues.

Composés	Corazón(ppm)	Bizcochuelo(ppm)	Super Haden(ppm)
<i>Hydrocarbones(total)</i>	57.3	32.6	48.9
α -pinène	1.2	0.1	1.0
Toluène	tr	tr	Tr
β -pinène	1.2	0.1	0.4
Myrcène	2.0	0.4	1.1

δ -3-carène	44.8	28.7	39.2
Limonène	2.1	0.5	1.6
β -phellandrène	tr	tr	Tr
γ -terpinène	tr	tr	Tr
p-cymène	0.1	0.1	0.2
α ,p-diméthylstyrène	tr	tr	Tr
α -terpinolène	1.2	0.8	1.3
α -copaène	tr	tr	0.1
β -caryophyllène	3.4	1.0	2.5
<i>Esters (total)</i>	5.5	1.3	2.9
Acétate d'éthyl	2.5	0.6	1.2
Butanoate d'éthyl	2.8	0.7	1.7
<i>Aldéhydes et cétones (total)</i>	0.9	0.5	0.8
<i>Alcools (total)</i>	5.6	4.8	4.8
<i>Lactones (total)</i>	1.1	tr	tr

Tableau 7 : Données quantitatives de quelques classes aromatiques de 3 cultivars de Cuba.

Nous pouvons constater, après ces deux analyses, que des cultivars provenant d'un même pays ont des similarités quant à la composition de leurs arômes. En revanche, il est difficile voire impossible de comparer des cultivars si ils n'ont pas été extrait de la même façon. Nous allons d'ailleurs voir dans la partie suivante ce que cela donne. Nous pourrions ainsi dire quelles sont les méthodes les plus adéquates pour certaines familles d'arômes. Nous pourrions aussi en profiter pour faire la distinction entre deux variétés de mangue d'origine différente.

4.2- COMPARAISON DES COMPOSES DE LA MANGUE EN FONCTION DE LA METHODE D'EXTRACTION (DHUIQUE-MAYER, 1995)

Le tableau ci-dessous (tableau 8) regroupe différentes méthodes comparatives (espace de tête, Likens-Nickerson, extraction au solvant) pour deux variétés d'origine africaine (Bouchelongue, Amélie) et une d'origine thaïlandaise (Keaw). L'identification des composés a été faite par couplage d'un spectromètre de masse avec un chromatographe en phase gazeuse (CPG/SM).

identification	Espace de tête %			Likens %			Solvant %		
	Bouche-longue	kaew	amélie	Bouche-longue	kaew	amélie	Bouche-longue	kaew	Amélie
α -pinène				1.15	0.76	0.18	0.9	0.82	
chloroforme	0.42	1.04							
méthylbenzène	1.25	0.89							
δ -3-carène	73.3	6.56	15.38	74.07	6.03	0.45	73.57	6.23	
β -myrcène	3.7	2.21	1.42	3.52	2.01	0.8	3.88	2.22	
α -terpinène	0.52	2.15		0.15	2.01		0.33	2.35	
limonène	2.76	1.55	1.55	2.15	1.49		2.63	1.57	
β -phellandréne	1.78	0.72	0.69	1.27	0.98		1.7	1.04	
2-hexenal		0.92			1.11	0.15		0.2	
Cis-ocimène		0.21	59.3		0.24	74.06			
T-ocimène	0.13	0.35	6.63		0.23	9.68		0.24	
2-heptanal						0.16			
nonanal						0.12			
furancarboxaldéhyde						0.38			
α -gurjunène						0.32			
2-nonénal						0.78			
nonadiénal-2,6						0.52			
α -terpinolène	5.22	70.11	0.14	3.41	71.28		4.38	74.15	
1-hexanol		2.47			0.87			0.8	
3-hexen-1-ol		3.58			2.53			2.27	
T-caryophyllène				1.56	0.68	8.23	1.32	2.3	
α -humulène				0.84	0.77	2.98	0.6	0.26	
β -sélinène				9.02	4.17		7.67	3.24	

Tableau 8 : Comparaison des constituants aromatiques de 3 cultivars en fonction de la méthode d'extraction.

Conclusions faites sur ces analyses :

Avec les méthodes Likens et solvant, l'analyse en CPG révèle des compositions en arômes très différentes suivant le cultivar, la mangue de Thaïlande paraît être plus riche en constituants qualitativement. Les composés identifiés sont en majorité pour les trois cultivars des composés terpéniques, dont monoterpènes et sesquiterpènes. En proportion plus faible on observe la présence d'aldéhydes, de cétones, d'alcools et de quelques hydrocarbures.

Ils ont pu constater que les sesquiterpènes n'étaient pas extraits par la méthode de l'espace de tête.

Après cette analyse, on a conclu que l'extraction par solvant présentait deux problèmes :

Premièrement, ils ont remarqué qu'une forte agitation était nécessaire pour favoriser le contact entre le solvant et le soluté. Cependant cette agitation provoquait une émulsion due à la consistance de la pulpe, ce qui rendait difficile la récupération de la phase organique. Il est important de remarquer qu'ils ne récupéraient que 60% de la quantité totale de solvant utilisé pour l'extraction.

Deuxièmement, la pulpe de mangue semblait contenir d'autres composés solubles autres que les arômes, comme les caroténoïdes par exemple, qui gênaient l'analyse en CPG et détérioraient les colonnes.

Les composés aromatiques extraits par cette méthode sont comparables à ceux extraits par l'extraction de type Likens qualitativement, et quantitativement.

L'extraction par espace de tête présentait des problèmes de reproductibilité. Pour éviter les pollutions, il faut éviter de toucher les extrémités des pièges avec les doigts. D'autre part, les temps de piégeage doivent être respectés précisément ainsi que le débit gazeux. D'après Olafsdottir et al. (1985), l'espace de tête dynamique nécessite un débit gazeux de 20 – 50 ml/min. et un temps entre 30 min. et 3 heures pour des résultats significatifs. Cette technique nécessite un appareillage plus sophistiqué, plus coûteux et les analyses sont aussi plus longues. Enfin, elle n'extrait pas les composés dits "lourds". Son avantage est qu'elle extrait quantitativement, plus de composés d'arômes et qualitativement, plus de composés dits "légers".

La technique d'extraction distillation de type Likens apparaît comme la plus facile à mettre en œuvre, elle est reproductible et relativement rapide. Dans cette méthode, un petit volume de solvant est utilisé ce qui permet une concentration des arômes dès le départ. Le défaut majeur reproché à ce type d'extraction réside dans le risque d'altération de l'arôme lui-même à cause du chauffage.

MATERIELS ET METHODES

1- INTRODUCTION

Notre étude se fait sur le cultivar nommé "*Early Gold*", mangue originaire de Floride mais cultivée à La Réunion. Les variétés floridiennes sont celles qui ont été les plus importées, au cours des dernières décades, dans les différents pays producteurs du monde. Il est donc intéressant de les étudier de plus près que les autres. Certaines d'entre elles, qui ne figurent plus dans les vergers commerciaux de Floride, à cause de leur sensibilité à l'antracnose*, peuvent donner de bons résultats dans un autre pays, en particulier quand les conditions atmosphériques sont moins favorables à cette maladie, tel que La Réunion. En effet, on a constaté que la variété *Early Gold* poussait bien dans cette région du monde. De plus, le CIRAD possède de nombreuses plantations dans l'île de La Réunion et les chercheurs connaissent bien leurs arbres.

Les études sur ce cultivar sont assez rares. Il est donc intéressant de voir son comportement physico-chimique et notamment sa composition aromatique. Comme c'est un fruit encore peu connu au niveau de la recherche, nous allons faire une comparaison avec des cultivars tel que la "*Kent*" sur lesquels beaucoup de travaux ont été réalisés.

Outre l'ignorance que l'on a de ce cultivar, l'étude de l'évolution des arômes quand le fruit est encore sur l'arbre fut très peu réalisée. En effet, en général les publications font souvent l'objet de l'évolution aromatique des fruits climactériques après la récolte. Il est très rare de trouver une analyse de l'évolution des arômes à différents stades de la maturité, c'est à dire avant la récolte du fruit mature.

2- PREPARATION DES FRUITS

Il a fallu tout d'abord marquer l'inflorescence pour repérer les différents stades de maturité du futur fruit. On note alors le jour ainsi que l'intensité de la floraison c'est à dire le jour où il y a apparition de la fleur sur le manguiers (Cf, Annexe 4). On estime alors la date de la nouaison. Plusieurs semaines plus tard, on prélève les fruits à différents stades de sa maturité (65, 80, 85, 98, 105, 110, 117, 135 jours après la floraison). Puis on regarde l'évolution de l'arôme à ce stade "juste après" la cueillette.

Il est à noter que ce marquage de fleurs est un travail long et laborieux. Il nécessite une attention et une rigueur très particulières pour noter le même stade d'apparition de la fleur sur chaque branche de chaque arbre.

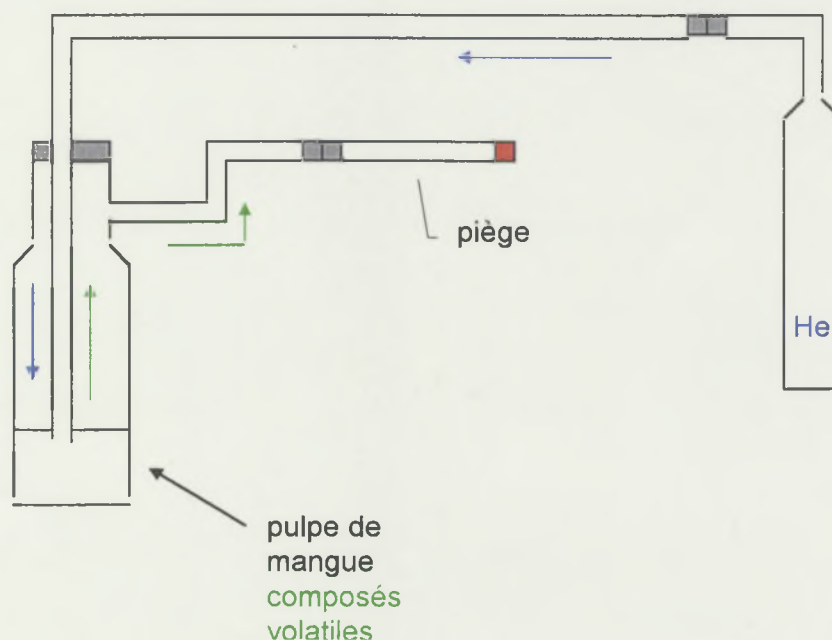
Ainsi, nous avons prélevé 5 à 6 fruits au même stade de maturité sur l'arbre, ce qui nous fait un total de $6 * 8 = 48$ échantillons à analyser.

Tous ces fruits ont été broyés en pulpe de façon à pouvoir piéger les arômes par la méthode de l'espace de tête (Headspace) puis ont été placés dans une chambre froide à -20°C pour stopper la maturation et les conserver tels quels.

3- LE PIEGEAGE PAR L'ESPACE DE TETE

Le choix s'est porté sur la technique de l'espace de tête parce qu'elle permet une analyse rapide (une heure suffit pour avoir des aromagrammes reproductibles). C'est de plus une méthode bien adaptée à la mangue puisqu'elle est essentiellement constituée de composés volatils et légers : les terpènes.

Les composants aromatiques de la mangue sont adsorbés dans un piège rouge selon le schéma suivant :



L'hélium circulant avec un débit de 20ml/min est un gaz inerte qui permet d'extraire les arômes de la mangue et de les adsorber dans le piège. L'ensemble du dispositif ci-dessus est placé à 37°C pendant une heure. La durée et le débit de piégeage ont été prédéterminés lors d'études précédentes comme étant le temps et le débit suffisants et nécessaires pour obtenir un résultat cohérent. De même la température a

été choisie de façon à limiter les risques d'avoir de la vapeur d'eau et est la température minimum pour obtenir un dégagement convenable des composants volatils.

On place 2g de pulpe de mangue dans le récipient, 1ml d'octanol à 10ppm servant d'étalon pour les calculs de concentrations, et on complète à 20ml avec de l'eau distillée.

Nous avons choisi l'octanol comme étalon interne car c'est un produit qui ne fait pas parti des constituants aromatiques de la mangue. Il est de plus volatil, ce qui permet une bonne séparation lors du passage à la C.P.G. La concentration et le volume, 10 ppm et 1 ml, furent déterminés de manière à ce que le pic de l'octanol soit comparable aux pics des composés d'arômes.

4- LA METHODE D'ANALYSE

Pour la séparation des composés volatils, on utilise la chromatographie en phase gazeuse (CPG) de type Varian 3400 avec une colonne DBWAX de 60 mètres de long, 0.32 mm de diamètre dont le film actif fait 0.25 μm d'épaisseur (ce film adsorbe plus ou moins en fonction de son épaisseur). Le détecteur est un FID (*Flamme Ionisation Detector*) chauffée à 230°C. Arrivés à ce niveau, les composés volatils à base de carbone sont brûlés dans une flamme à oxygène et à hydrogène. Les ions générés et polarisés vont alors percuter une électrode, dont on mesure le courant induit. Il faut noter tout de même que ce type de détecteur n'est sensible qu'aux molécules de carbone et qu'il donne des résultats proportionnels à la masse de la molécule : c'est un détecteur massique. Le gaz vecteur est de l'hélium (He).

Pour désorber le piège, on utilise l'appareil mis au point par Rektorik (Cf. p.22). Le piège est placé dans une chambre où il est bombardé de microondes. L'injection se fait en split à 190°C pour éviter les condensations, c'est à dire que tout n'est pas injecté dans la colonne, une partie part dans l'atmosphère en division 1/20. Après 5 minutes (appelé le *bypass delay*), le gaz vecteur ne passe plus dans le piège mais directement dans la colonne.

Nous avons programmé une méthode chromatographique la mieux adaptée à nos analyses. Avec un débit de colonne de 1.2 ml/min, on obtient une acquisition de 50 min suivant la programmation de température suivante (Cf. Figure 15):

- la colonne reste en isotherme à 50°C pendant 6 minutes
- la température augmente de 6°C/min jusqu'à 220°C
- puis reste en isotherme à 220°C pendant 16 min

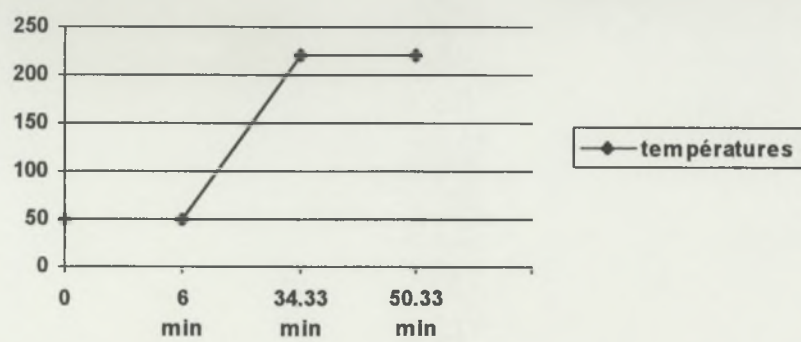


Figure 15 : programmation de température pour la méthode chromatographique

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons donc tenté d'observer l'évolution des arômes de la mangue *Early-Gold* selon son stade de maturité. Pour cela, il nous a fallu tout d'abord identifier les composants aromatiques de ce cultivar. A l'aide d'un spectromètre de masse, nous avons pu identifier un peu plus de 35 composés et essentiellement des hydrocarbures terpéniques. C'est à l'aide d'une méthode statistique que nous avons dégrossi les résultats et pu fournir les conclusions quant à l'évolution de l'arôme de la mangue *Early Gold*.

Avant de commencer toute analyse, quelques photos de cette mangue ont été prises à ses différents stades de maturité. Les deux photos ci-dessous montrent clairement la croissance du fruit : on distingue bien le grossissement du fruit, le virage de couleur, le jaunissement de la pulpe.



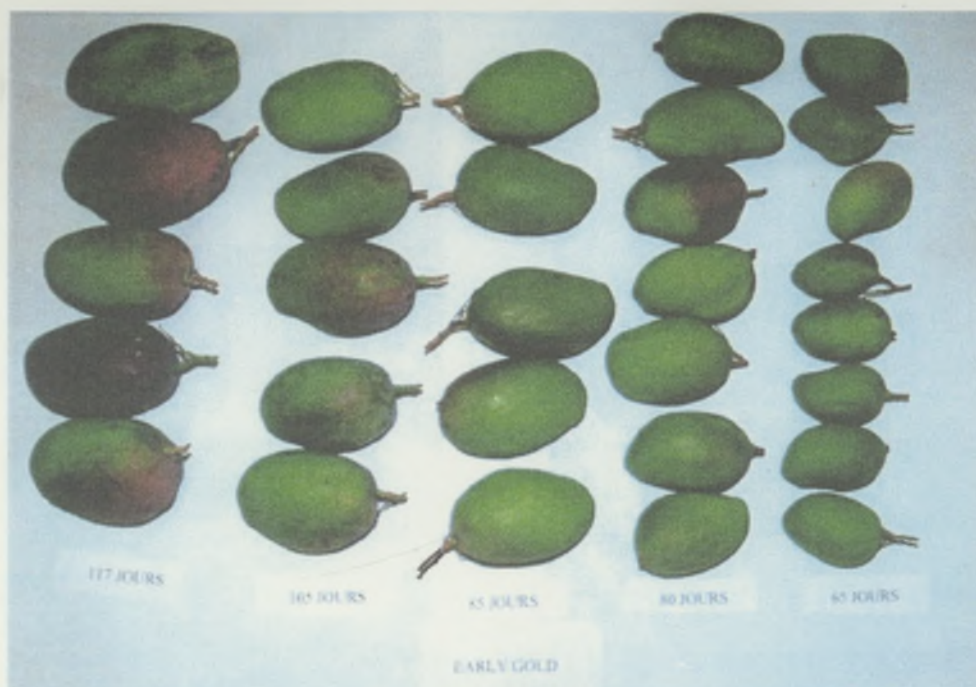
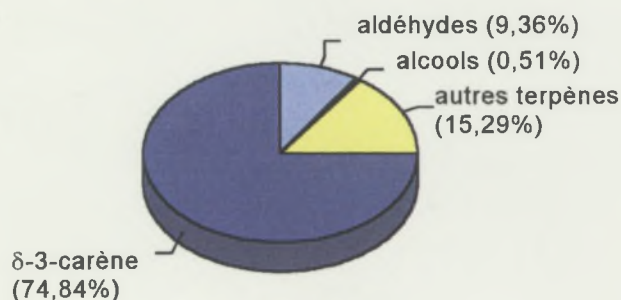


Photo 1 : Evolution de la grosseur, de la couleur de la peau et de la pulpe de la mangue

1- LES COMPOSES DE LA MANGUE EARLY GOLD

Après analyse en couplage chromatographe phase gazeuse spectromètre de masse, nous avons pu identifier une vingtaine de terpènes dont certains n'ont pu être nommé, 6 aldéhydes et 3 alcools. Le chromatogramme de la figure 16 nous montre de façon évidente que le δ -3-carène est le composé majoritaire du cultivar *Early-Gold* avec un pic de surface allant de 10.000.000 jusqu'à 50.000.000 $l \cdot \mu V \cdot sec$, avec parfois des pics à 140.000.000, soit une moyenne de 43.740.000 $l \cdot \mu V \cdot sec$ sur la totalité des fruits. De façon plus claire, le graphe sectoriel ci-dessous nous montre cette répartition.

Répartition des différentes familles



Graphie 1 : Répartition des différentes familles de composés de la mangue en comparaison avec le δ -3-carène.

Le tableau suivant présente les composés avec leurs concentrations respectives en ppm, en fonction du stade de maturité.

Composés	65 jours	80 jours	85 jours	98 jours	105 jours	110 jours	117 jours	135 jours
Acétaldéhyde	5.44	4.94	5.09	6.74	5.15	5.07	4.41	4.84
α -pinène	6.22	6.10	4.78	3.62	2.73	2.49	3.54	3.15
Toluène	8.15	6.10	4.38	3.66	2.67	1.93	2.69	2.64
β -pinène	0.98	0.87	0.69	0.53	0.39	0.29	0.45	0.40
Héxanal	23.95	23.1	15	24.30	15.90	11.03	22.50	18.98
Myrcène	0.37	0.37	0.22	0.30	0.16	0.12	0.17	0.18
inconnu	0.84	0.98	0.47	0.47	0.35	0.26	0.43	0.39
inconnu	1.32	1.54	0.81	0.93	0.69	0.60	0.82	0.76
Xylène	1.4	0.80	0.62	0.47	0.32	0.25	0.48	0.51
δ -3-carène	816.91	906.8	577.5	550.5	363.2	270.8	422.2	398.8
β -myrcène	11.92	14.20	7.99	10.85	6.09	5.41	8.05	7.26
α -phellandréne	1.60	1.99	1.12	2.28	1.13	0.94	1.34	1.51
α -terpinène	2.14	2.96	1.46	2.42	1.50	1.17	1.60	1.74
1,4-cinéol	2.32	2.58	1.54	1.46	0.96	0.78	1.26	1.08
Limonène	26.96	28.48	17.33	17.17	11.56	9.32	14.46	12.28
γ -terpinène	9.32	8.83	5.43	4.92	3.30	2.28	3.94	3.25
3-hexenal	2.47	2.53	1.83	1.89	1.45	1.10	2.47	2.51
o-cymène	14.44	14.46	10.04	8.53	6.62	5.25	6.89	6.90
p-cymène	17.15	15.91	10.30	8.54	6.62	5.16	7.24	6.60
inconnu	4.09	3.82	2.37	3.45	1.70	1.14	1.77	1.98
α -terpinolène	8.12	9.14	4.65	14.27	5.79	4.25	5.89	7.28
Octanal	1.08	1.16	0.92	0.86	0.66	0.90	0.94	0.74
Heptenal	1.79	2.27	1.72	0.62	0.99	1.05	1.44	0.36
Méthyl-styrène	0.53	0.44	0.26	0.24	0.18	0.15	0.20	0.20
Héxanol	0.73	0.68	0.65	0.39	1.29	0.59	0.51	0.47
Inconnu	12.20	9.11	6.69	5.72	3.70	2.63	3.99	4.10
Inconnu	1.37	1.28	0.76	0.61	0.31	0.26	0.46	0.40
3-hexen-1-ol	0.89	0.35	0.83	0.32	1.72	0.91	0.40	0.42

Inconnu	3.69	3.57	2.53	2.08	1.58	1.28	1.55	1.58
Inconnu	3.86	4.10	2.60	2.79	2.12	1.81	2.19	2.32
Décanal	0.66	0.57	0.28	0.53	0.56	1.31	0.83	1.40
α -copaène	4.88	4.00	4.34	4.55	4.54	2.65	2.52	3.51
β -caryophyllène	7.63	6.06	5.30	4.80	4.50	2.63	2.32	2.86
α -humulène	1.25	1.05	0.88	0.95	0.87	0.48	0.55	0.58

Tableau 9 : Concentration (en ppm) des composés de la mangue à différents stades de maturité

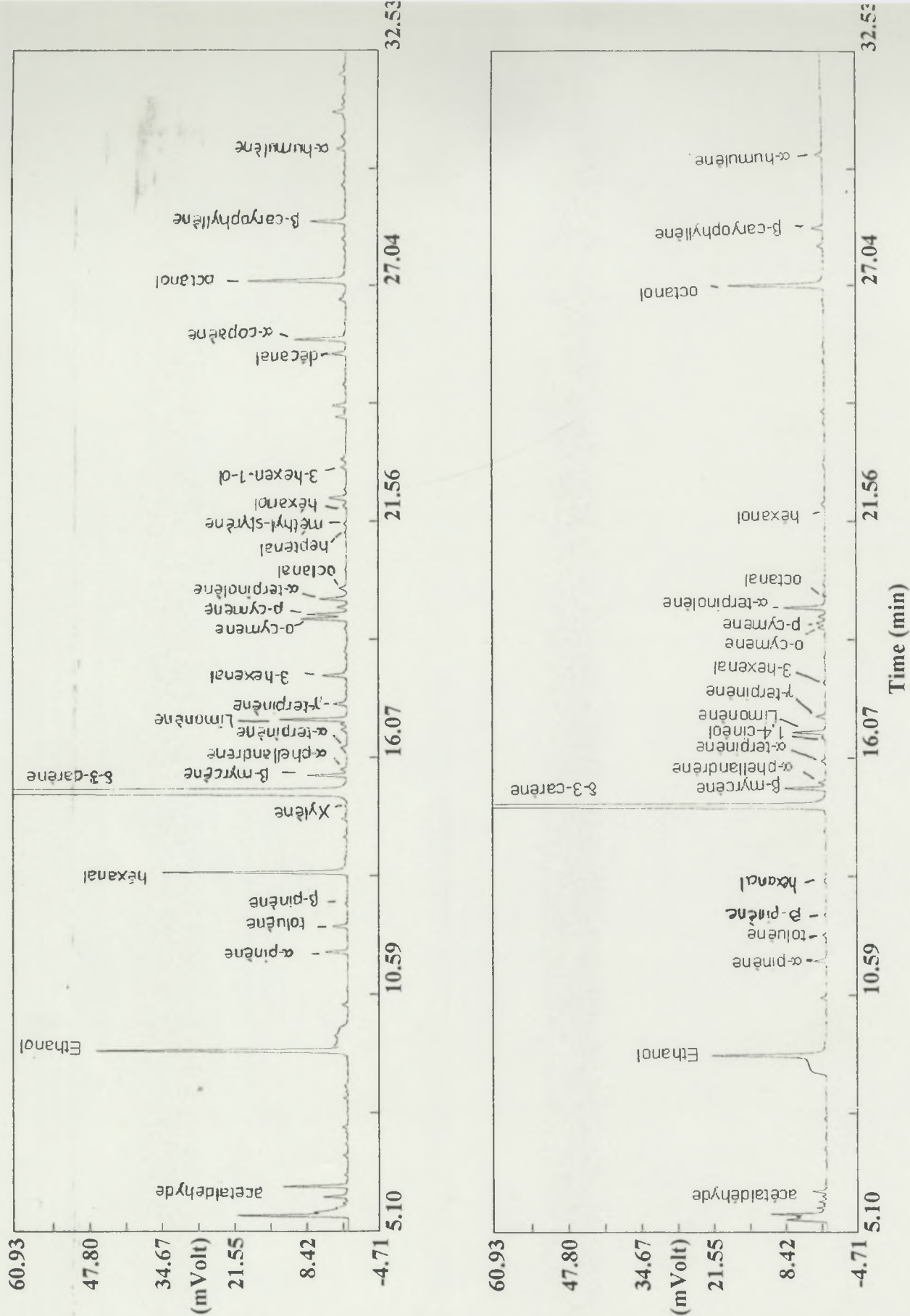
On peut déjà remarquer une évolution plutôt décroissante des concentrations des composés de la mangue grâce à ce tableau.

2- COMPARAISON DE EARLY GOLD AVEC UN AUTRE CULTIVAR

Cet autre cultivar est la variété *Kent*, également originaire de la Floride, mais on la trouve dans plusieurs pays producteurs tels que l'Australie, le Brésil, Israël, le Mexique, l'Espagne, etc... Cette variété a souvent été citée par différents chercheurs.

La *Kent* est en réalité un semis d'une autre variété floridienne, *Brooks*, planté chez L.D. KENT à Miami en 1932. C'est une variété de fin de pleine saison. Elle donne régulièrement de bonnes récoltes, des fruits bien colorés et très attractifs, de qualités gustatives excellentes, elle est parmi les meilleures à ce point de vue. Sa chair est fondante, juteuse, sans fibres, avec une saveur riche, douce et moyennement aromatique. Les poids moyens varient de 440 à 740 g suivant les régions et les années, certains fruits dépassant le kilo sur les arbres jeunes. Les gros calibres ne sont commercialisables que comme fruits de luxe, ce qui limite le pourcentage de fruits exportables si, pour les calibres courants, on ne dépasse pas 400 g (de LARO USSILHE, 1980).

* L'*Early-Gold* est aussi une variété floridienne d'origine inconnue mais qui est, aujourd'hui, très rarement cultivée en Floride. C'est un fruit de taille moyenne, son poids moyen varie de 315 à 370 g ce qui est un bon calibre pour l'exportation. Contrairement à la *Kent*, c'est une variété précoce. Elle est aussi considérée comme une mangue de qualité excellente : sa chair est juteuse, elle a un goût de pêche-abricot, elle est bien sucrée et sans fibre. Certains auteurs la considère comme la plus belle et la meilleure des variétés hâtives et la conseillent même pour l'exportation à cause de sa présentation et de son goût.



De part ces grandes qualités, on va s'intéresser de plus près à ces deux cultivars et particulièrement à leur profil chromatographique (Cf. Figure 16 et 17). On retrouve en général les mêmes composés avec quelques exceptions près, mais avec des concentrations différentes. La composition en arôme de l'*Early-Gold* est essentiellement terpénique avec comme composé majoritaire le δ -3-carène (près de 75% de la composition totale), suivi du limonène (2.27%), de l' α -copaène (1.83%) et de l'ocymène (1.57%). Le composé majoritaire de la *Kent* est aussi de δ -3-carène (avec 84%) suivi de l' α -terpinolène (3.48%), du β -myrcène (3.03%) puis du limonène (2.57%). L'héxanal marque aussi la différence entre ces deux cultivars : il constitue 5.60% de la composition en arôme de l'*Early-Gold*, tandis que chez la *Kent*, il est présent en traces.

3- ANALYSE STATISTIQUE

1- La méthode A.C.P.

1.1- PRESENTATION DE LA METHODE

L'analyse en Composantes Principales (A.C.P.) est une méthode statistique essentiellement descriptive : son objectif est de présenter, sous une forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de données.

Ce tableau doit être constitué par des "individus" (dans notre cas, ce sont les 84 échantillons) sur lesquels sont mesurées des "variables quantitatives" ou pouvant être considérées comme telles (pour nous, ce sont les concentrations des 34 composés d'arôme).

On utilise l'A.C.P. pour savoir comment se structurent les variables : quelles sont celles qui sont associées et celles qui ne le sont pas? Quelles sont celles qui vont dans le même sens et celles qui s'opposent? Et/ou comment se répartissent nos individus : quels sont ceux qui se ressemblent et ceux qui sont dissemblables?

Il ne faut pas oublier que l'A.C.P. est une méthode essentiellement descriptive. Aussi, l'A.C.P. s'avère être en général une première étape, indispensable certes, mais préliminaire à l'emploi d'autres données telles que les séries de graphiques des figures 21 à 23.

Afin de donner plus d'informations au sujet de cette méthode, voici son principe:

Si le tableau de données comporte p variables quantitatives, nous dirons que les individus peuvent être représentés dans un espace à p dimensions. Il est inutile de préciser qu'il est impossible de "voir" dans un tel espace. Nous nous trouvons d'ailleurs dans cette situation. Aussi le but de l'A.C.P. est-il de trouver des "espaces de dimensions plus petites" dans lesquels il soit possible d'observer au mieux les individus. Pour des raisons évidentes de facilité de visualisation, les espaces retenus sont à deux

dimensions (c'est à dire un plan). C'est le même principe que l'on utilise pour réaliser des photographies : on passe d'un espace à 3 dimensions à un espace à 2 dimensions. Cependant selon l'angle sous lequel le sujet est pris, toutes les photos n'apporteront pas la même information.

Les plans issus d'une A.C.P. ne sont pas réalisés avec les variables initiales mais avec des indices synthétiques obtenus par ce que les statisticiens appellent des "combinaisons linéaires" de ces variables initiales. Parmi tous les indices possibles, l'A.C.P. recherche d'abord celui qui permet de voir au mieux les individus, c'est à dire celui pour lequel la variance des individus est maximale : cet indice est appelé *1^{ère} composante principale*, ou encore *1^{er} axe principal*. Une certaine proportion de la variation totale des individus est expliquée par cette composante principale.

Ensuite, une 2^{ème} composante principale est recherchée et ceci sous deux conditions :

- avoir une corrélation linéaire nulle avec la première
- avoir, à son tour, la plus grande variance.

Ainsi, cette 2^{ème} composante principale fournit la plus grande information possible complémentaire de la première.

Le processus se déroule jusqu'à l'obtention de la p^{ième} et dernière composante principale, les parts d'information expliquées par chacune d'elles devenant de plus en plus faibles (précisons que, avec p variables, on ne peut obtenir p composantes principales que s'il n'y a aucune relation linéaire entre les variables).

En résumé, la phase essentielle de l'A.C.P. consiste à transformer les p variables quantitatives initiales, toutes plus ou moins corrélées entre elles, en p nouvelles composantes principales. L'annexe 1 nous présente les résultats donnés par cette méthode dans le cas de notre étude sur la mangue.

1.2- REPRESENTATION DES RESULTATS : CERCLE DE CORRELATION ET REPARTITION DES INDIVIDUS.

Pour observer les individus, il ne reste plus qu'à construire les plans à partir des composantes principales les plus intéressantes. Logiquement, c'est le plan engendré par les axes 1 et 2 (appelé plan 1-2) qui sera examiné en premier : par définition et par construction, c'est le plan sur lequel le maximum d'information est visible. En effet, on voit sur le tableau Valeur Propre de l'annexe 1 que les deux premiers axes cumulés représentent 65.102 % (axe1=55.0% et axe2=10.1%) de l'information totale.

Selon la part d'information prise en compte par ce plan (ici 65.102 %), il est parfois nécessaire d'en examiner d'autres. Dans notre cas, nous avons considéré le plan 1-3 qui nous donne des indications supplémentaires sur la corrélation entre les alcools et les aldéhydes (Cf. figures 18 et 19).

Ce sont des logiciels qui construisent automatiquement ces représentations graphiques appelés "cercles des corrélations". Toutes les variables sont centrées réduites pour donner à chacune d'elles la même importance.

L'A.C.P. centrée-réduite est donc réalisée sur :

- 84 individus actifs, soit l'ensemble des fruits aux différentes dates (à l'exclusion du fruit n°1 à 105 jours qui apparaît très atypique pour la majorité des arômes).
- 8 individus supplémentaires correspondants aux moyennes des fruits pour une même date.
- 34 variables (arômes) actives.

Pour savoir si une variable est bien représentée, il faut élever le coefficient de corrélation r au carré. On obtient alors la part de variation d'une variable expliquée par l'axe en question. Et pour obtenir la part de variation d'une variable expliquée par k axes, il faut faire la somme des carrés de ces coefficients pour ces k axes. Par exemple, 87% ($(-0.853^2 + 0.383^2 = 0.7285 + 0.1463 = 0.8748)$) (valeurs données en annexe 2) de l'information de la variable toluène sont représentés sur le plan principal (sur le plan 1-2).

On pourra donc dire que la variable est très bien représentée dans le plan principal si $\Sigma r^2 > 0.80$; elle y est bien représentée si $0.65 < \Sigma r^2 < 0.80$; moyennement représentée si $0.40 < \Sigma r^2 < 0.65$; et médiocrement représentée si $\Sigma r^2 \leq 0.40$. On remarquera qu'une variable est d'autant mieux représentée sur le plan qu'elle est proche du cercle.

La majorité des arômes se situe du même côté de l'axe 1, qui retraduit 55 % de l'inertie totale. De nombreuses variables sont donc corrélées positivement et varient dans le même sens sur ces données analysées globalement (différents fruits et différentes dates).

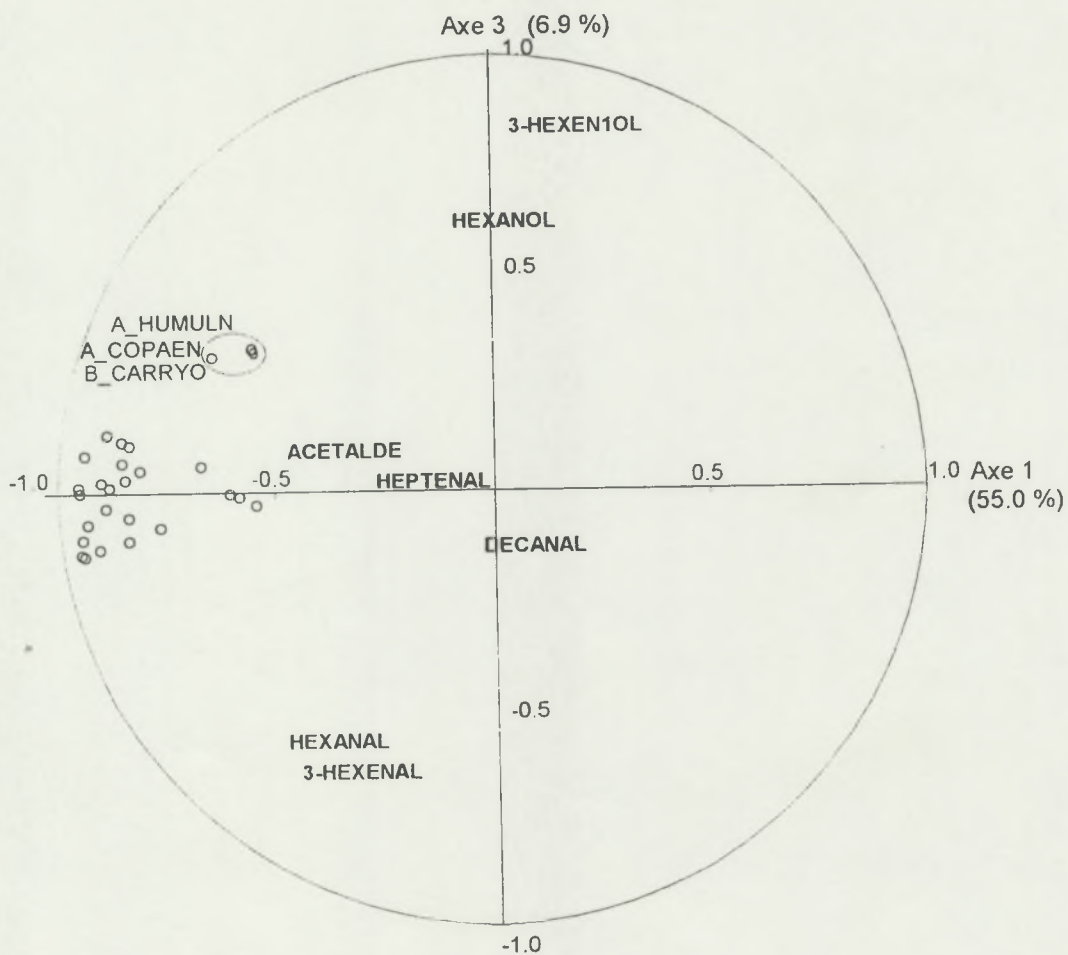
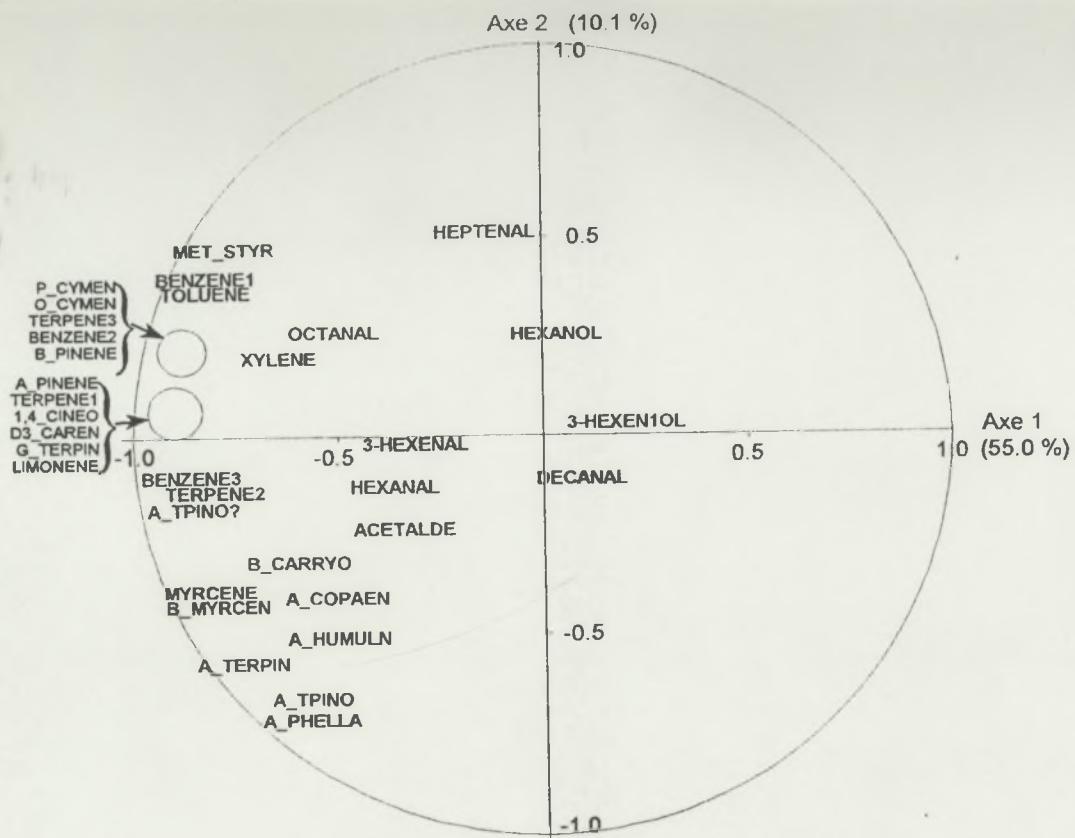
On note les corrélations les plus élevées entre les arômes :

[toluène, méthyl styrène, benzène1] : $r > 0.95$

[benzène2, o-cymène, p-cymène] : $r > 0.95$

[δ -3-carène, 1,4-cinéol, limonène, α -pinène, δ -terpinène] : $r > 0.93$

tous ces arômes étant globalement bien corrélés, et très bien représentés sur l'axe 1, ce sont, en l'occurrence les terpènes.



Figures 18 et 19 : Cercles de corrélation d'axes 1-2 (en haut) et d'axes 1-3 (en bas)

On ne trouve aucune corrélation fortement négative dans la matrice des corrélations ; les corrélations négatives les plus fortes (de l'ordre de -0.4) s'observent entre [hénanal, 3-hénanal] et [3-hexen-1-ol], (Cf. annexe 1).

L'axe 2, qui représente 10% de l'inertie totale, est principalement construit par les variations de α -phellandrène, α -terpinolène et α -humulène (en coordonnées négatives), qui tendent à s'opposer à l'héptanal et au méthyl styrène.

L'axe 3 ne représente plus que 7% de l'information. Il oppose hénanal et 3-hénanal (en coordonnées négatives) à hénanol et 3-hexen-1-ol.

Repartition des individus (Cf. Figure 20):

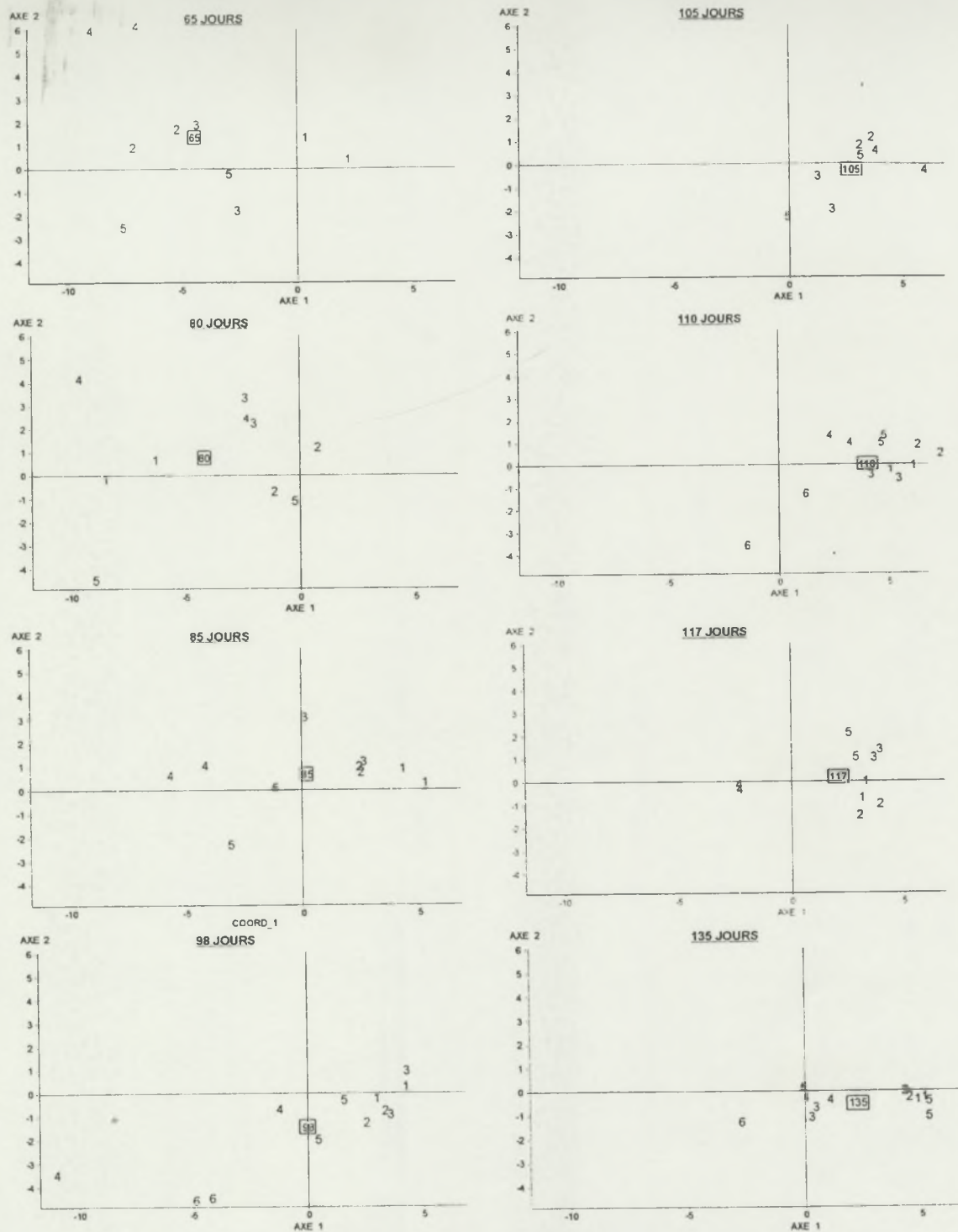
Seul le premier plan factoriel est figuré. Pour une meilleure lisibilité, le graphique est "éclaté" par date. Les individus actifs (2×5 fruits) sont identifiés par le numéro de fruit. Le point moyen pour chaque date (individu supplémentaire) est figuré dans un carré.

Les moyennes se rangent grossièrement en 3 groupes le long de l'axe 1 : 65 et 80 jours sur la gauche (côté des valeurs élevées en terpènes), 85 et 98 jours au centre, et les dates suivantes (105 à 135) à droite de l'axe, en coordonnées très proches (valeurs faibles en terpènes). On retrouve donc sur cet axe la tendance la plus visible, notée sur les graphes binaires, de la décroissance dans le temps, suivie d'une stabilisation des nombreux arômes de la "famille des terpènes".

L'hétérogénéité des réponses entre mesures (ou entre répétitions) à une date donnée est logiquement retrouvée sur ce graphe synthétique : les réponses des différents fruits à une date donnée sont assez étalées le long de l'axe 1 (variation maximale à 98 jours), avec des points qui se singularisent du nuage par des concentrations nettement plus élevées que la moyenne.

De part la stabilisation des arômes sur les dernières dates données, le stade de maturité complète de la mangue *Early Gold* devrait donc se situer entre 110 et 135 jours.

Il faut tout de même rappeler que ces représentations graphiques ne donnent pas une visualisation parfaite de la réalité. Une réalisation plane n'est qu'une vue plus ou moins déformée. L'A.C.P. ne donne que des indications, l'analyse suivante nous donnera plus de détails quant à l'évolution de ces arômes.



ACP : 34 arômes , 84 fruits actifs + 8 moyennes en supplémentaires

Figure 20 : Répartition des individus pour chaque stade de maturité. Les chiffres de 1 à 6 correspondent au numéro de l'échantillon.

1.3- CONCLUSION SUR LA METHODE A.C.P.

Cette méthode n'est pas l'analyse la plus adéquate à ce genre d'étude. Elle peut être facilement critiquée. Elle nous permet uniquement de voir certaines choses mais nécessite toujours une analyse complémentaire pour confirmer ces constatations. Pour une meilleure visibilité, il aurait été possible de faire une A.C.P. par date mais cela aurait impliquer la manipulation de 10 à 12 individus (nombre d'échantillons par date) pour 34 variables (les composés). Les résultats n'auraient pas pu être concluants à cause de ce faible nombre d'individus par rapport à celui des variables. Le simple fait d'enlever un échantillon pourrait modifier totalement la conclusion.

2- Analyse de la variance

Le tableau donné en annexe 3 synthétise les résultats d'une analyse de variance effectuée pour chaque arôme. Il va nous permettre de compléter les informations données ci-dessus.

Deux effets sont testés :

- 1 : fruit(date)/répétitions : les variations entre fruits (au sein d'une date) sont-elles supérieures à celles observées entre les 2 répétitions du même fruit ?
- 2 : date/fruits : les variations entre dates sont-elles supérieures aux variations des fruits d'une même date (=moyennes des 2 répétitions du fruit) ?

Sur ce tableau, le coefficient de variation résiduelle, noté CV résiduel, est un indicateur de l'hétérogénéité du composé. Il est considéré comme un étalon de précision entre répétition d'un même fruit d'une même date. D'après la définition de la variance, plus ce CV est élevé, plus la variabilité du composé dans un même fruit est grande. On peut considérer un $CV > 35\%$ comme étant une marque d'une grande hétérogénéité. L'exemple du décanal (107%) est intéressant, cela traduit que ce composé varie énormément. On retrouve d'ailleurs cette variabilité dans l'analyse A.C.P. La première remarque sur les résultats concerne les CV résiduels globalement élevés : les plus faibles sont de l'ordre de 20 %, mais les plus élevés atteignent plus de 100 % : la variabilité expérimentale "aléatoire" (= non contrôlée de la mesure) est forte.

Concernant les effets testés :

1 : l'effet fruit est significatif pour tous les arômes (même ceux ayant des CV résiduels très élevés) : il y a toujours au moins un fruit qui se distinguent des autres (au moins à une date) quelque soit l'arôme considéré. En toute logique, ceci permet de conclure que les différences entre les 5 à 6 fruits d'une même date sont nettement plus importantes comparées à la variation entre répétition d'un même fruit causé probablement par une mauvaise reproductibilité de la technique.

2 : Pour l'effet date, on peut regrouper les arômes en 3 groupes pour la discussion :

---> ceux pour lesquels l'effet date est significatif : pour lesquels au moins une des dates a une moyenne significativement différente d'une autre (relativement aux variations entre les moyennes des fruits). On trouve dans ce cas les composés suivants : dans l'ordre du tableau, de toluène à terpène1, myrcène, xylène, β -caryophyllène. L'ordre des moyennes par date est quasiment le même pour tous ces arômes ; les groupes homogènes (test de Newman-Keuls) varient légèrement de l'un à l'autre, la tendance commune étant d'opposer les deux premières dates (65 et 80) à celles > 100 jours.

---> ceux pour lesquels l'effet date n'est pas significatif et qui montrent un CV résiduel moyen (<30%) tels que β -myrcène, octanal, hénanal, 3-hénanal, acétaldéhyde, α -copaène. Pour ces arômes on peut conclure (avec une échelle de précision très moyenne) que la tendance dans le temps est plutôt plate, en regard des variations constatées entre fruits (pas de date qui se distingue des autres en moyenne).

---> ceux pour lesquels l'effet date n'est pas significatif et qui montrent un CV résiduel élevé à très élevé: (α -terpinolène, hepténal, terpène2, α -phellandrène, α -terpinène, benzène3, décanal). Pour ces arômes on ne peut rien conclure : la part de variation aléatoire, que l'on n'explique pas par les effets fruits et dates, est trop grande. En fait, la précision est très mauvaise.

Ces deux méthodes, plutôt mathématiques, vont maintenant être complétée par une analyse plus biologique en observant l'évolution de chaque composé d'arôme au cours de la maturité.

3- Evolution de chaque composé identifié

Cette analyse a aussi été faite de façon statistique. On peut ainsi observer sur un même graphe la variabilité des fruits pour un même stade de maturité et la reproductibilité de la méthode en plus de l'évolution même du composé.

Nous n'avons pas représenté la totalité des composés en raison de leur nombre. De plus, nous verrons que le profil de la plupart des composés est le même, du moins pour les hydrocarbures terpéniques.

Pour chacun des 34 arômes, on a représenté l'évolution de sa concentration en fonction du temps, en individualisant chaque mesure (identifiée par le numéro de fruit). Les points ne sont pas joints puisque l'analyse est destructive et que le numéro de fruit n'a de sens qu'à une date donnée.

La courbe des moyennes par date est superposée.

On remarque avant tout la forte variabilité des réponses individuelles autour de la moyenne, notamment pour les premières dates. On observe fréquemment des mesures nettement plus élevées que les autres, qui peuvent concerner les deux répétitions du même fruit, mais parfois une seule des deux.

La tendance moyenne est décroissante pour une grande partie des arômes (famille des terpènes).

3.1- LES TERPENES

Pour les terpènes, on observe une évolution décroissante régulière de leur concentration avec un creux entre 105 et 110 jours (Cf. la série de graphes de la Figure 21). C'est en effet, ce que nous avons déjà constaté dans la partie 3.1 : ces graphes confirment bien que les fruits cueillis entre 105 et 135 jours ont une concentration en arôme moins importante. Le creux correspond à une diminution des arômes avant la stabilisation.

On observe aussi que la variabilité des fruits d'un même stade de maturité est beaucoup plus importante en début de maturité qu'en fin, ce phénomène est bien marqué pour le β -caryophyllène. Ceci s'explique par le fait qu'au début les fruits sont en plein développement et qu'à fortiori, il est très rare d'avoir deux fruits de niveau de croissance identique. En revanche, entre 105 et 135 jours après l'inflorescence, chaque fruit se rapproche de la moyenne. On arrive donc à une stabilisation de la croissance. Il faut noter tout de même qu'il existe des cas particuliers de fruits qui se détachent de la moyenne, c'est pour cela qu'il est très utile d'analyser le maximum de fruits possibles pour pouvoir faire une moyenne représentative (le fait que ce soit le numéro 4 qui ressort pour plusieurs niveaux de maturité n'est que pur fruit du hasard ; les numéros de fruit d'un stade à un autre sont totalement indépendants ; ce sont à chaque fois des fruits différents).

On remarque que cette variabilité est très faible à un certain stade puis augmente quelques jours plus tard. On le voit bien sur le graphe du β -pinène à 105 et 110 jours. En fait, les fruits évoluent de la même façon, ils forment tous un creux de concentration mais ils n'arrivent pas obligatoirement au même stade de croissance en même temps. Ce petit décalage expliquerait donc cette variabilité.

Ces graphes nous donnent aussi des indications sur la reproductibilité de la méthode. En effet, chacun des échantillons est ici représenté deux fois. En général, les doublets sont relativement proches mais il existe évidemment des exceptions. Ceci est due à la reproductibilité de la technique chromatographique.

3.2- LES ALDEHYDES

Ces composés n'ont pas une évolution aussi marquée que les terpènes. D'après les graphes de la figure 22, les concentrations aldéhydiques sont plutôt stables au cours de la maturité. On constate de plus, une variabilité des fruits de même stade de croissance assez conséquente.

On note des concentrations en hénéal et 3-hénéal élevées. Ces composés sont responsables du goût et de l'odeur d'herbe. Ces composés se forment surtout au stade d'immaturité (F. Drawert, 1974). On pourrait leur attribuer la fonction d'un facteur d'immaturité. Ceci prouve donc bien que les fruits analysés sont en plein développement de maturité. De façon logique, on devrait observer une diminution de ces composés. Or, la variabilité étant très grande, il est difficile de constater cela sur nos graphes. Il faudrait, pour cela, prendre un échantillon plus gros de fruits pour pouvoir confirmer ce que nous avançons.

3.3- LES ALCOOLS

Les alcools, l'héxanol et l'3-héxén-1-ol, caractéristiques de la note fruité-vert, voient leur concentration diminuer légèrement en cours de maturité, avec un pic à 105 jours (Cf. Figure 23). Mais ce pic a été calculé avec tous les fruits cueillis à 105 jours. Or, si l'on observe bien les graphes, la variabilité est très grande à ce niveau. Ceci doit s'expliquer par le fait que les fruits ne se développent pas à la même vitesse. En revanche, après 105 jours, on observe une stabilisation de la croissance confirmée par une variabilité plus faible.

En ce qui concerne le 1,4-cinéol, on peut dire qu'il varie très faiblement compte tenu de la grande variabilité des fruits pour les mêmes stades de maturité, avec tout de même un rapprochement sur la fin.

4- Conclusion

Grâce à cette analyse statistique, nous pouvons affirmer que les hydrocarbures terpéniques constituant l'arôme de la mangue voient leur concentration diminuer au cours de la maturité. Les autres familles de composants d'arôme sont quasiment stables.

D'après les auteurs ayant travaillé sur d'autres cultivars de mangue, les arômes se développent pendant la phase de maturation, après la crise climactérique. Suite à notre étude, nous voyons que les composés caractéristiques de la mangue se forment avant la crise climactérique mais ils semblent encore être masqués par les quelques alcools et aldéhydes responsables de l'arôme vert, pas mûr. C'est donc pendant la maturation que le fruit pourra acquérir toutes ses qualités organoleptiques grâce à la réduction de ces facteurs d'immaturités.

On a observé une grande variabilité des fruits pour un stade de maturité identique. Ceci peut aussi s'expliquer par la position du fruit sur l'arbre. En effet, la croissance d'un fruit dépend énormément du taux d'ensoleillement, de l'irrigation... Il est donc quasiment impossible d'obtenir deux fruits du même âge avec des caractéristiques strictement identiques. Cette variabilité augmente d'autant plus que le fruit est en pleine croissance.

Il ne faudra pas oublier de tenir compte des erreurs humaines de manipulation ainsi que des erreurs de technique, aussi bien de la CPG que de la méthode headspace.

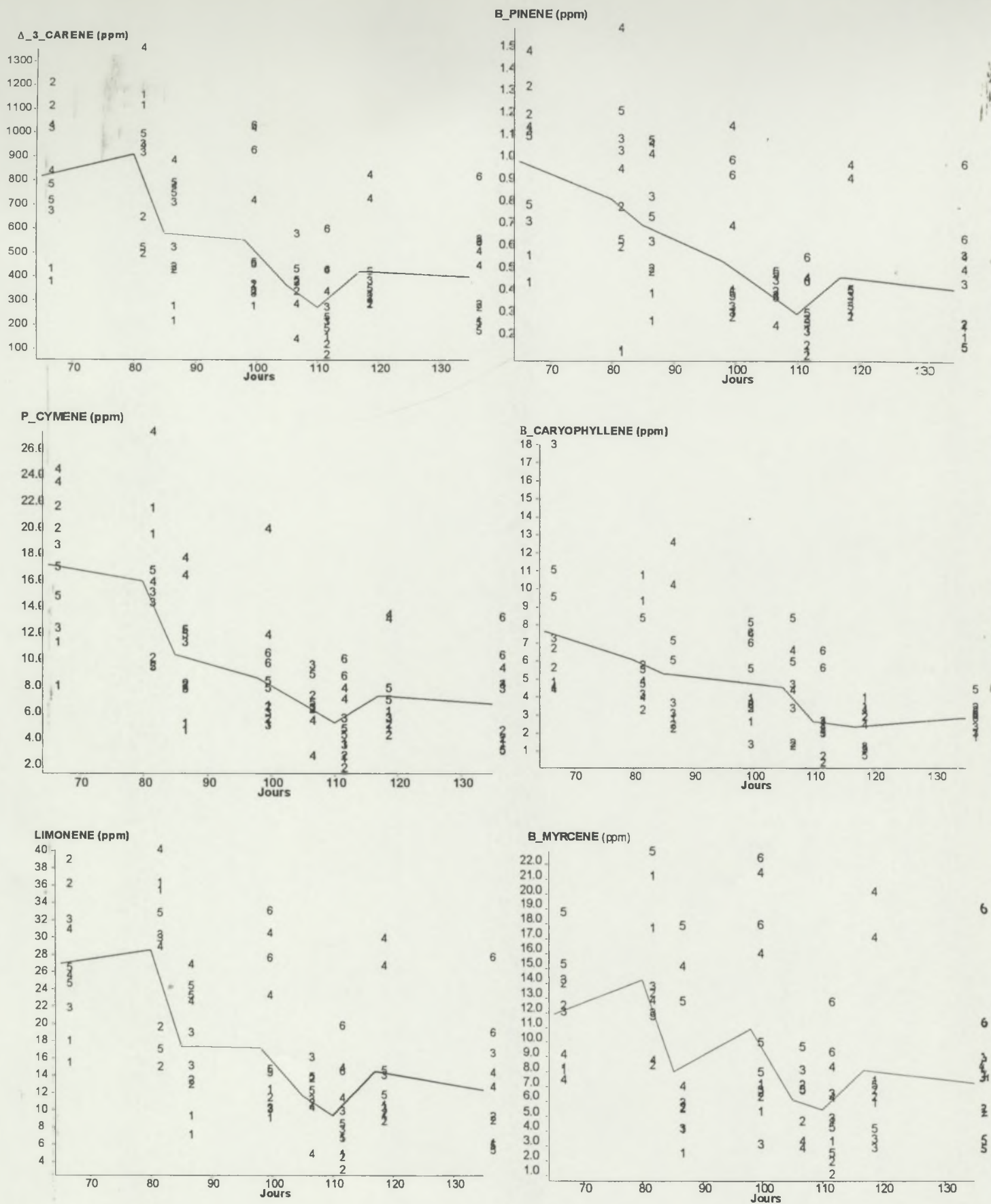
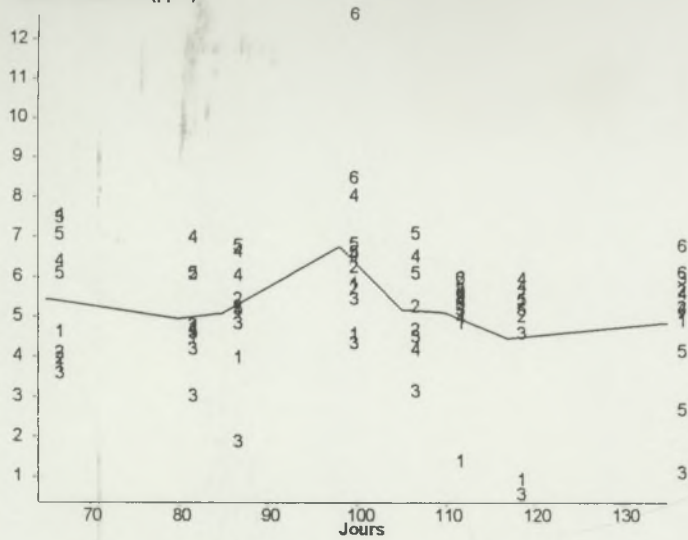
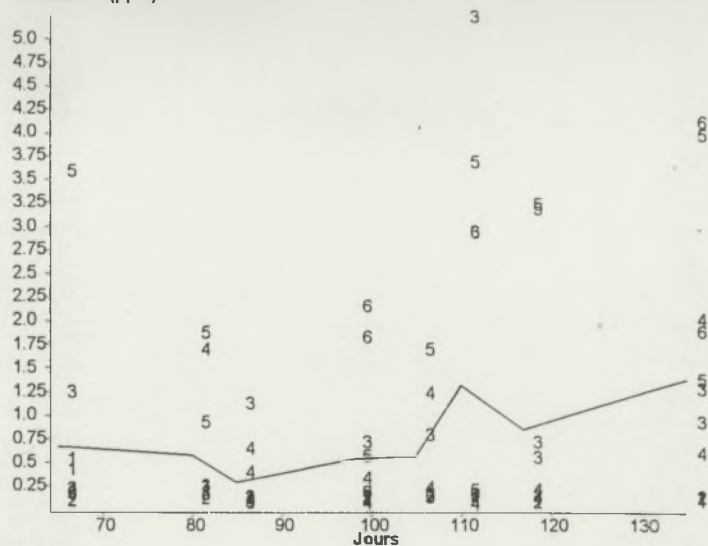


Figure 21 : Evolution de plusieurs composés terpéniques de la mangue *Early Gold* (chaque chiffre représente un échantillon de mangue, chacun passé deux fois)

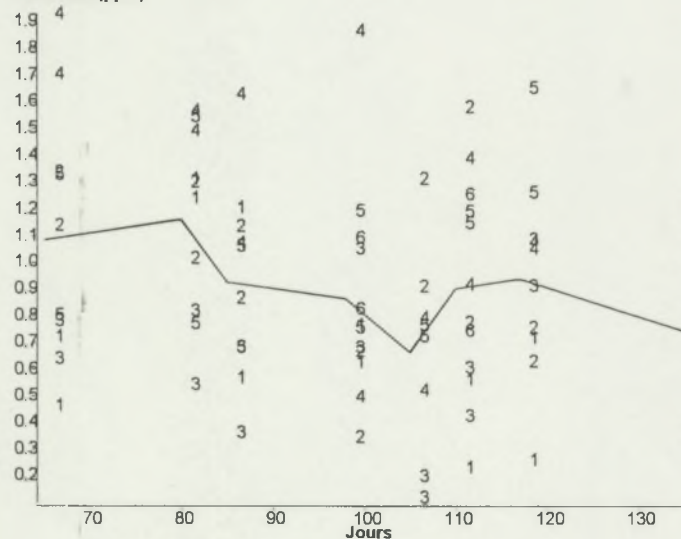
ACETALDEHYDE (ppm)



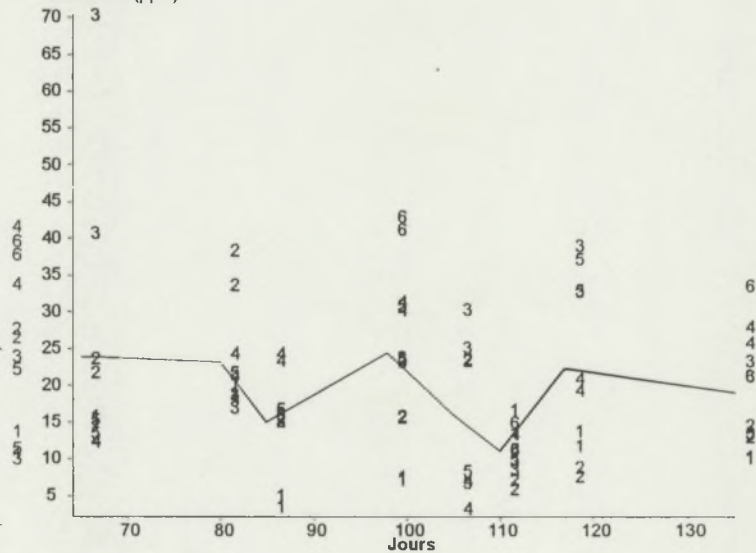
DECANAL (ppm)



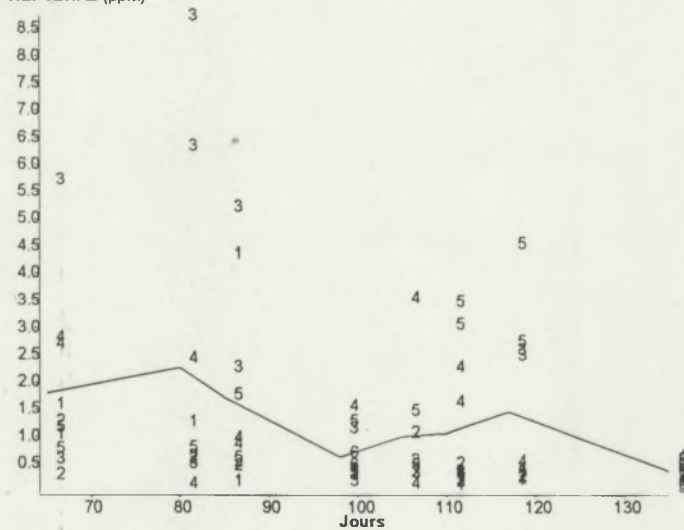
OCTANAL (ppm)



HEXANAL (ppm)



HEPTENAL (ppm)



3-HEXENAL (ppm)

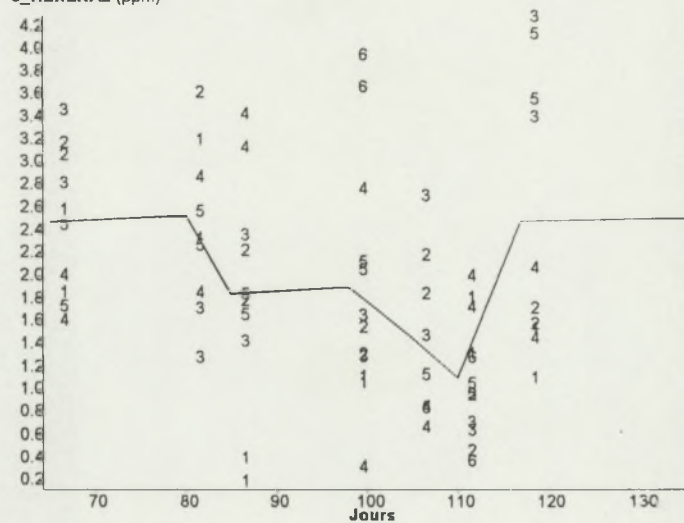
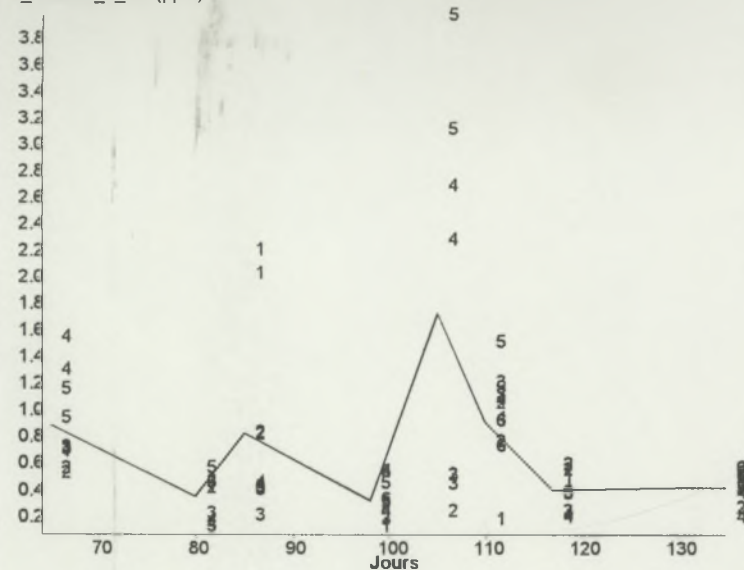
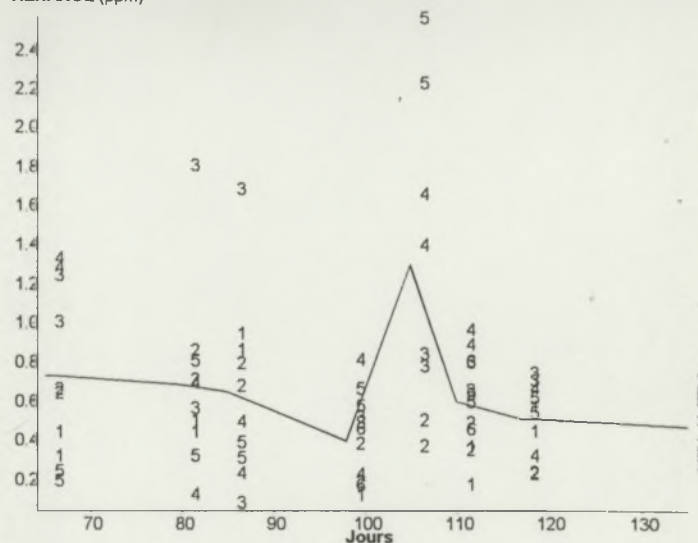


Figure 22 : Evolution des aldéhydes de la mangue Early Gold

3_HEXEN_1_OL (ppm)



HEXANOL (ppm)



1,4_CINEOL (ppm)

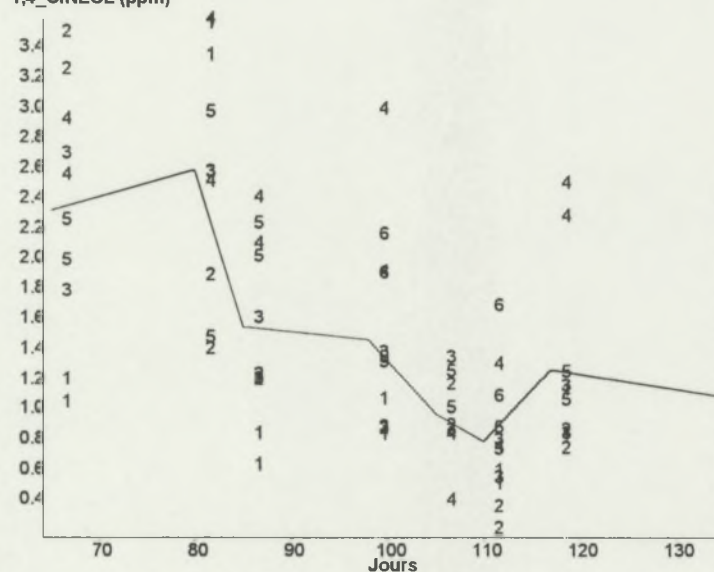


Figure 23 : Evolution des alcools de la mangue Early Gold

4- APRES LA RECOLTE

Nous avons observé les fruits après la récolte. Nous avons pu ainsi constater l'évolution de la maturation du fruit pour différents niveaux de maturité. Quand le fruit est cueilli entre 65 à 98 jours après l'inflorescence, on observe aucun changement de couleur, il pourri, l'accumulation des réserves du fruit sous forme d'amidon n'était donc pas terminée. En revanche, on a senti pour ces fruits une forte odeur de térébenthine. Après 110 jours de maturité sur l'arbre, on commence à voir une évolution : la pulpe du fruit ramollit, à cause de la perte d'eau, mais sa peau ne vire pas encore au jaune. C'est à

ramollissement. On en conclue donc que le fruit est considéré comme mûr si son temps de maturité sur l'arbre se situe entre 117 et 135 jours. Les trois photos ci-dessous décrivent bien ces phénomènes.

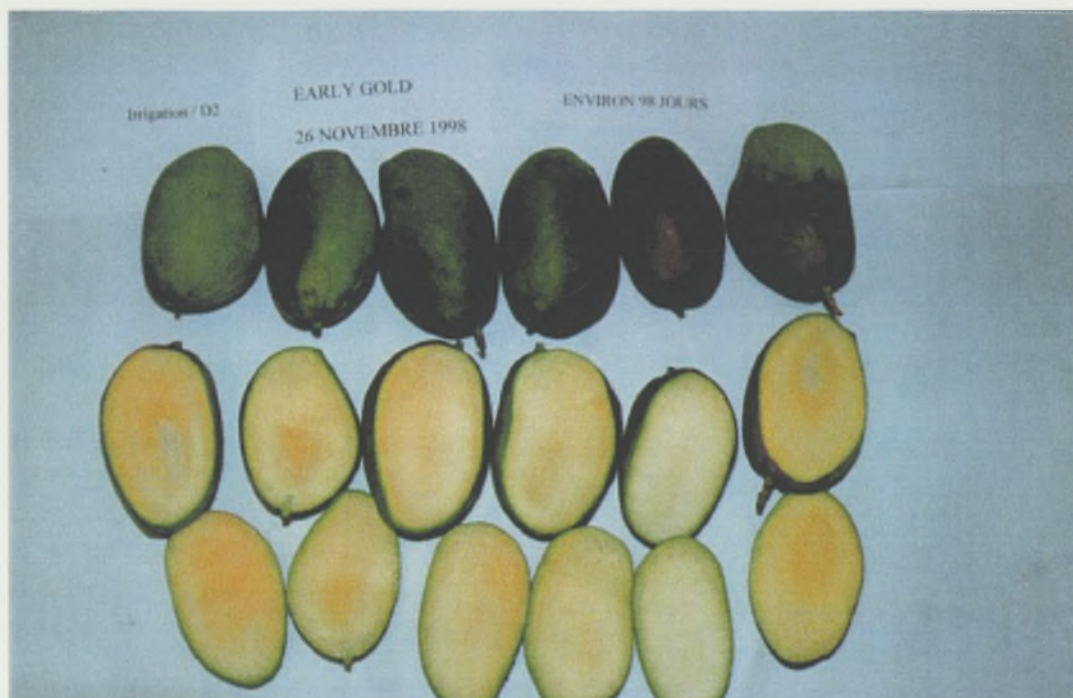




Photo 2 : Mangues à 98, 110 et 135 jours après la floraison

Il faut noter que rester environ 135 jours sur l'arbre pour acquérir sa maturité, est très long pour une mangue. En général, une mangue devient mature au bout d'une centaine de jours après la fécondation (de LAROUSSILHE, 1980), soit environ 85-90 jours après l'inflorescence.

Pour savoir à quel moment la mangue est prête à être récoltée, il suffit d'observer le début du virage de couleur. A La Réunion, la variété Early-Gold est cultivée pour le marché local lorsqu'il y a apparition d'un point jaune sur le fruit, on dit que ce sont des fruits "point jaune". Elles ne sont pas du tout destinées à l'exportation.

CONCLUSION

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté une diminution générale des composés d'arômes de la mangue *Early-Gold* pendant la période de maturité sur l'arbre avec un équilibre des concentrations à partir de 110 jours après la floraison. Cet équilibre va permettre de déterminer plus précisément la date de la cueillette. En effet, si on observe une stabilisation des arômes, cela signifie que le fruit est proche de sa maturité complète et va donc pouvoir bientôt entrer en phase climactérique.

La méthode de l'espace de tête couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse semble être bien adaptée à l'étude des arômes de fruit. Elle est rapide et simple à réaliser. En revanche, quelques défauts persistent notamment en ce qui concerne la reproductibilité des résultats. A l'aide de l'analyse statistique, on a cherché à savoir si la différence entre deux mêmes échantillons venant du même fruit (appelé répétitions dans le langage statistique) était plus importante que la différence entre deux fruits distincts mais de même stade de maturité. La conclusion fut que la variation entre deux fruits était relativement plus importante que la variation entre deux répétitions. Ce résultat est rassurant dans un sens mais il démontre bien qu'il y a eut parfois des problèmes de reproductibilité difficilement explicables. Ils seraient dus à un encrassement de l'injecteur ou des pièges mal nettoyés.

Nous avons observé aussi un décalage des temps de rétention de quelques secondes au cours des analyses, ce qui rend difficile la superposition des chromatogrammes afin de comparer la variation de surface. Dans ce cas, le problème vient de la colonne qu'il faut nettoyer régulièrement.

Il aurait été intéressant de faire d'avantage de répétitions pour chaque fruit pour masquer ce problème de reproductibilité. Mais, par manque de temps, il nous était impossible de réaliser 126 (trois répétitions par fruit) voire 168 (quatre répétitions) essais avec une heure et quarante minutes de temps d'acquisition de données chacun. Malgré cela, nos résultats sont assez concluants et pourront éventuellement faire l'objet d'une publication dans un journal scientifique.

Non seulement, cette étude permet d'optimiser le moment de la récolte de la variété *Early-Gold* mais grâce aux connaissances acquises, elle donne de nouveaux éléments qui pourront être utilisés pour une meilleure conservation de ce fruit. Ces améliorations pourront ensuite être complétées par l'analyse biochimique, c'est à dire le dosage sucre/acide, l'évolution de la couleur, la texture du fruit, l'intensité respiratoire, le dosage de l'amidon...etc. Ces compléments d'informations seront forts intéressants pour la recherche puisque ce cultivar est encore peu connu du point de vue scientifique.

BIBLIOGRAPHIE

- **ADDA, J. et RICHARD, H.** (1992) - "*Analyse des arômes : préparation des extraits en vue de l'analyse*". Les Arômes Alimentaires. Richard, H. et Multon, J.L. (eds), Tec & Doc-Lavoisier, Paris, pp.258-273. (repris dans biblio de these didier)

- **Prof. Dr. A. ASKAR, Ismailia, Prof. Dr. M. M. ABD EL-BAKI, Prof. Dr. S. K. EL-SAHAMY & Prof. Dr. S. S. IBRAHIM, Zagazig, A. R. Egypt** (1983) - "*Flavour Changes in Ripening Mango Fruits (Mangifera indica L.)*". Confructa, vol.27, n°5/6, pp.96-107.

- **ACKERMAN, L.G.J. et TORLINE, P.A.** (1984) - "*Volatile Components in the Headspace of Eight Mango Cultivars*". Lebensm.-Wiss. u. - Technol, vol.17, pp.339-341.

- **ANTHORPE, D.V. et CHARLWOOD, B.V.** (1980) - "*The terpenoids*". Encyclopedia of Plant Physiology – Secondary Plant Products. Bell, E.A. et Charlwood, B.V. (Edts) Springer Verlag, Berlin, vol. 8 pp. 185-220.

- **CANDOLLE (de), A** (1883) - "Manguier". Origine des Plantes cultivées. Germer, Baillière & Cie, Paris, pp. 159-161.

- **CHANE-MING, J** (1999) – "*Contribution à l'étude des Zingibéracées à l'Ile de la Réunion. Optimisation du mode d'extraction sur la composition des extraits aromatiques*". Thèse de doctorat. Université de la réunion, U.F.R. des Sciences et Technologies.

- **DHUIQUE-MAYER, C.** (1995-1996) - "*Projet Mangue - Rapport d'Activité*", C.I.R.A.D. Montpellier.

- **DRAWERT, F.** (1974) - "*Formation des Arômes à Différents Stades de l'Evolution du Fruit; Enzymes Intervenant dans cette Formation*" Colloques internationaux du C.N.R.S. Facteurs et régulation de la maturation des fruits ; Paris.

- **GHOLAP, A.S., BANDYOPADHYAY, C. and NADKARNI, G.B.** (1986) - "*Aroma Development in Mango Fruit*". Journal of Food Biochemistry, vol.10, p.217-219.

- **HULME, A.C.** (1971) - "*The Mango*". The biochemistry of fruits and their products. Academic Press, New-York.

- **IDSTEIN, H et SCHREIER, P.** (1985) - "*Volatile Constituents of Alphonso Mango*". Phytochemistry, vol.24, n°10, pp.2313-2316.

- **KAPUR, K.L.** (1983) - "*Volatile Components of Dasherri Mango*". Journal of Food Science and Technology, vol.20.

- **LAROUSSILHE (de), F.** (1980) - "*Le Manguier*". Techniques agricoles et productions tropicales, XXIX, G-P Maisonneuve et Larose, Paris (V^e).
ISBN : 2-7068-0780-6
- **MacLEOD, J.Alexander et PIERIS, Nirmala M.** (1984) - "*Comparaison of the Volatile Components of some Mango Cultivars*". Phytochemistry, vol.23, n°2, p.361-366.
- **MacLEOD, J.A. and SNYDER, C.H.** (1985) - "*Volatile Components of two Cultivars of Mango from Florida*". Journal agricultural food chemistry, vol.33, p. 380-384.
- **MARTIN, S.S, LANGHENHEIM, J.H. et ZAVARIN, E.** (1976) - "*Biosynthesis of sesquiterpenes in Hymenaea inferred from their quantitative co-occurrence*". Phytochemistry, vol.5, pp.113-119.
- **MITRA, S.K. and BALDWIN, E.A.** (1997) - "*Mango*". Postharvest Physiology and Storage of Tropical and Subtropical Fruits. London : S. K. MITRA (ed), p.85-122.
ISBN : 0-85199-210-2.
- **MUKHERJEE, S.K.** - "*The Mango, History and Scatter*". The Mango, a souvenir, Dep. Of Agric., Hyderabad, pp.3-7.
- **MUKHERJEE, S.K** (1949) - "*A Monograph of genus Mangifera L.*". Llodia, vol.12, pp.73-136.
- **NAKASONE, H.Y. and PAULL, R.E.** (1998) - "*Mango*". Tropical Fruits, London CAB INTERNATIONAL, pp.208-238.
ISBN : 0-85199-254-4.
- **OLLE, D.** (1997) - "*Caractérisation des Polysaccharides et des Composés Aromatiques de Différents Cultivars de Mangue. Devenir de ses Constituants lors de la Préparation de Concentrés Aromatiques Pulpeux*". Thèse de doctorat : Sciences alimentaires. Univ. Paris VII, Univ. de Paris XI, INA-PG et E.N.S.I.A.
- **PHILIPPEAU, G.** (1992)- "*Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales?*". Collection STAT-ITCF.
ISBN : 2-86492-161-8
- **PINO, J. ROSADO,A. et SANCHEZ,R.** (1989) - "*Volatile component of three cultivars of mango from Cuba*". Die Nahrung 33, vol.8, pp.709-715.
- **SAKHO, M., CROUZET, J., SECK, S.** (1985) - "*Volatile Components of African Mango*". Journal of Food Science, vol.50, p.548-550.
- **SELVARAJ, Y., PAL, D.K.** (1988) - "*Studies on the Aroma Biogenesis Pattern in Relation to Changes in the Physico-chemical Constituents during Ripening in Fruits of 5 Mango Cultivars*". Acta Horticulturae 231.

- **SELVARAJ, Y., RAJIV KUMAR and PAL, D.K.** (1989) - "*Changes in Sugar, Organic Acids, Amino Acids, Lipid Constituents and Aroma Characteristics of Ripening Mango Fruit*". Journal of Food Science Technology, vol.26, n°6, p.308-313.
- **SINGH R.N.** (1954) - "*Studies of Floral Biology and Subsequent Development of Fruits in Mango (Mangifera indica L.), varieties 'Dasheri' and 'Langra' "*", Indian Journ. Hort., vol.11, n°3, pp.69-88.
- **WAINWRIGHT, H. et BURBAGE, M.B.** (1989) – "Physiological disorders in Mango (Mangifera Indica L.) fruit". Journal Horticultural Sciences, n°64; pp.125-135.

GLOSSAIRE

Anthracnose : Maladie fongique des manguiers très répandue dans le monde et causant de gros dégâts aux fruits. Elle peut anéantir la floraison. Elle s'attaque aussi aux rameaux et aux feuilles. Elle est causée par *Colletotrichum gloeosporioides* PENZ. Ce champignon est à l'origine d'une pourriture de l'avocat mûr, de la papaye et d'autres fruits subtropicaux. Les attaques de *C. gloeosporioides* sont favorisées par une forte humidité de l'air, les périodes pluvieuses et nuageuses, le brouillard, les rosées nocturnes. Leur développement serait rapidement arrêté si l'hygrométrie s'abaisse au-dessous de 95%. Quand ces conditions sont réunies au moment de la floraison ou du développement du fruit, les dégâts peuvent être très importants si l'on ne fait pas de traitements.

Climactérique : un fruit climactérique est caractérisé par son intensité respiratoire qui s'élève brusquement après la phase de maturité du fruit sur l'arbre. Cette crise climactérique peut se passer sur l'arbre ou après la récolte.

Cultivars : Autre nom pour signifier variété de mangue.

Nouaison : Transformation de la fleur en fruit après la fécondation. L'écart entre la nouaison et la récolte varie énormément suivant la variété.

Maturité : C'est la phase de développement sur l'arbre : elle correspond à la formation et au grossissement du fruit (multiplication rapide des cellules et croissance de celles-ci pour former le jeune fruit) pendant lequel il importe et accumule tous les constituants qui lui seront nécessaires lors de l'élaboration de sa composition physico-chimique finale (réserves énergétiques, eau, précurseurs de couleur et d'arôme...)

Maturation : C'est la phase commençant après le pic climactérique : il correspond aux modifications biochimiques interne du fruit. Ce métabolisme aboutit, lui, au fruit présentant les caractéristiques de couleur, de fermeté et organoleptiques désirées pour la consommation immédiate.

ANNEXES

ANNEXE 1

ANALYSE FACTORIELLE EN COMPOSANTES PRINCIPALES 28/06/1999 10:55:51

C:\DOSSIERS\TECHNO\MA_REU-1\MOYAROM.WST (84 individus 34 variables)

Données centrées réduites

Variables actives : 34 supplémentaires : 0
Individus actifs : 84 supplémentaires : 0
Individus manquants : 0 Hors norme : 0

MATRICE DES CORRELATIONS DES VARIABLES ACTIVES

	TOLUENE	MET_STYR	BENZENE1	BENZENE2	F_CYMEN1	F_CYMEN2	D3_CAREN	CTNEO_14	LIMONENE	A_PINENE	G_TERPIN	TERPENE3	B_PINENE	TERPENE1	B_MYRCEN
TOLUENE	1.000														
MET_STYR	0.954	1.000													
BENZENE1	0.990	0.952	1.000												
BENZENE2	0.928	0.888	0.915	1.000											
F_CYMEN1	0.897	0.878	0.884	0.977	1.000										
F_CYMEN2	0.906	0.903	0.869	0.954	0.982	1.000									
D3_CAREN	0.772	0.769	0.753	0.858	0.918	0.938	1.000								
CTNEO_14	0.774	0.785	0.755	0.875	0.933	0.952	0.978	1.000							
LIMONENE	0.741	0.745	0.720	0.834	0.899	0.931	0.990	0.980	1.000						
A_PINENE	0.705	0.720	0.674	0.822	0.881	0.904	0.944	0.948	0.953	1.000					
G_TERPIN	0.767	0.762	0.745	0.836	0.891	0.931	0.967	0.967	0.975	0.934	1.000				
TERPENE3	0.845	0.862	0.844	0.840	0.855	0.904	0.879	0.872	0.880	0.845	0.901	1.000			
B_PINENE	0.773	0.705	0.738	0.796	0.812	0.838	0.842	0.808	0.835	0.794	0.819	0.757	1.000		
TERPENE1	0.793	0.799	0.786	0.904	0.926	0.910	0.837	0.864	0.838	0.809	0.831	0.819	0.661	1.000	
B_MYRCEN	0.491	0.447	0.478	0.657	0.708	0.695	0.812	0.802	0.843	0.795	0.807	0.676	0.647	0.720	1.000
MYRCENE	0.593	0.521	0.577	0.742	0.740	0.706	0.746	0.757	0.750	0.707	0.756	0.691	0.571	0.759	0.841
BENZENE3	0.789	0.688	0.762	0.896	0.862	0.809	0.748	0.762	0.734	0.732	0.725	0.678	0.695	0.824	0.733
XYLENE	0.738	0.709	0.725	0.689	0.660	0.679	0.580	0.594	0.570	0.573	0.604	0.682	0.574	0.601	0.424
OCTANAL	0.588	0.577	0.570	0.584	0.580	0.566	0.468	0.520	0.470	0.483	0.457	0.502	0.489	0.511	0.315
TERPENE2	0.620	0.602	0.581	0.787	0.819	0.785	0.771	0.799	0.781	0.763	0.751	0.674	0.670	0.870	0.768
A_TPINO1	0.790	0.691	0.781	0.788	0.770	0.762	0.810	0.757	0.782	0.690	0.775	0.781	0.746	0.689	0.750
A_PHELLA	0.279	0.141	0.243	0.433	0.421	0.365	0.492	0.468	0.501	0.460	0.477	0.330	0.452	0.422	0.785
A_TERPIN	0.400	0.327	0.369	0.605	0.627	0.580	0.692	0.673	0.699	0.647	0.569	0.506	0.552	0.659	0.862
A_TPINO2	0.333	0.194	0.315	0.395	0.370	0.332	0.478	0.409	0.470	0.386	0.445	0.381	0.441	0.341	0.697
A_COPAEN	0.348	0.278	0.335	0.477	0.475	0.425	0.474	0.445	0.433	0.407	0.466	0.346	0.359	0.463	0.467
B_CARRYO	0.426	0.385	0.441	0.562	0.564	0.547	0.555	0.542	0.554	0.552	0.580	0.556	0.416	0.569	0.619
A_HUMULN	0.287	0.228	0.301	0.449	0.428	0.390	0.412	0.412	0.426	0.413	0.445	0.421	0.290	0.471	0.619
ACETALDE	0.343	0.246	0.338	0.340	0.321	0.288	0.306	0.235	0.294	0.234	0.269	0.254	0.366	0.203	0.380
HEXANAL	0.210	0.200	0.202	0.274	0.344	0.337	0.458	0.401	0.445	0.414	0.383	0.228	0.374	0.264	0.408
HEXENAL3	0.210	0.265	0.223	0.255	0.308	0.317	0.411	0.359	0.402	0.397	0.356	0.358	0.311	0.271	0.311
HEPTENAL	0.268	0.291	0.215	0.200	0.200	0.277	0.264	0.263	0.262	0.327	0.268	0.229	0.309	0.113	-0.010
HEXANOL	0.096	0.095	0.077	0.046	0.052	0.073	0.027	0.023	0.021	0.034	0.035	-0.032	0.097	-0.005	-0.097
HEXEN1OL	-0.035	-0.070	-0.063	-0.097	-0.131	-0.113	-0.217	-0.196	-0.203	-0.172	-0.145	-0.147	-0.104	-0.146	-0.196
DECANAL	-0.095	-0.060	-0.126	-0.101	-0.060	-0.069	-0.039	-0.067	-0.026	0.019	-0.042	-0.121	-0.018	-0.128	0.029
MYRCENE		BENZENE3	XYLENE	OCTANAL	TERPENE2	A_TPINO1	A_PHELLA	A_TERPIN	A_TPINO2	A_COPAEN	B_CARRYO	A_HUMULN	ACETALDE	HEXANAL	HEXENAL3
MYRCENE	1.000														
BENZENE3	0.819	1.000													
XYLENE	0.490	0.631	1.000												
OCTANAL	0.410	0.506	0.268	1.000											
TERPENE2	0.778	0.798	0.437	0.489	1.000										
A_TPINO1	0.817	0.812	0.620	0.440	0.637	1.000									
A_PHELLA	0.793	0.693	0.333	0.210	0.564	0.703	1.000								
A_TERPIN	0.865	0.768	0.383	0.311	0.778	0.739	0.890	1.000							
A_TPINO2	0.740	0.622	0.321	0.215	0.459	0.813	0.911	0.814	1.000						
A_COPAEN	0.617	0.521	0.324	0.020	0.501	0.531	0.524	0.586	0.504	1.000					
B_CARRYO	0.637	0.542	0.367	0.135	0.553	0.513	0.426	0.538	0.385	0.655	1.000				
A_HUMULN	0.653	0.521	0.270	0.097	0.516	0.463	0.540	0.569	0.469	0.616	0.931	1.000			
ACETALDE	0.383	0.373	0.004	0.387	0.317	0.476	0.377	0.382	0.492	0.145	0.242	0.206	1.000		
HEXANAL	0.250	0.235	0.141	0.190	0.319	0.347	0.273	0.393	0.291	0.203	0.235	0.154	0.208	1.000	
HEXENAL3	0.232	0.166	0.197	0.192	0.243	0.282	0.141	0.272	0.183	0.089	0.173	0.118	0.075	0.716	1.000
HEPTENAL	-0.034	0.076	0.110	0.196	0.077	0.101	-0.198	-0.106	-0.156	-0.043	-0.016	-0.151	-0.035	0.178	0.022

HEXANOL	-0.129	-0.005	-0.035	0.002	-0.001	-0.021	-0.163	-0.169	-0.144	0.170	0.098	0.049	0.026	-0.034	-0.162
HEXEN10L	-0.086	-0.057	-0.057	0.023	-0.071	-0.130	-0.088	-0.154	-0.070	0.098	0.108	0.132	0.122	-0.401	-0.416
DECANAL	-0.079	-0.035	-0.106	-0.018	-0.002	-0.052	0.020	0.024	0.054	-0.075	-0.064	-0.041	0.136	0.135	0.118
HEPTENAL		HEXANOL	HEXEN10L	DECANAL											

HEPTENAL	1.000			
HEXANOL	0.351	1.000		
HEXEN10L	0.066	0.684	1.000	
DECANAL	0.039	0.028	0.077	1.000

	VALEUR PROPRE	%	% CUMULE	HISTOGRAMME
001	18.711	55.031	55.031	=====
002	3.424	10.071	65.102	=====
003	2.337	6.874	71.977	=====
004	1.616	4.753	76.730	=====
005	1.543	4.537	81.266	=====
006	0.989	2.907	84.174	=====
007	0.943	2.773	86.947	=====
008	0.860	2.529	89.475	=====
009	0.662	1.947	91.422	=====
010	0.559	1.643	93.065	=====
011	0.513	1.510	94.575	=====
012	0.362	1.065	95.640	=====
013	0.292	0.859	96.500	=====
014	0.260	0.766	97.266	=====
015	0.223	0.656	97.922	=====
016	0.168	0.493	98.415	=====
017	0.120	0.352	98.767	=====
018	0.088	0.258	99.026	=====
019	0.061	0.190	99.205	=====
020	0.056	0.164	99.369	=====

TOTAL 14.000

ANNEXE 2

LES VARIABLES

COORD : COORDONNEES DES VARIABLES SUR LES AXES
 COS2 : COORD*COORD (COSINUS CARRES)
 CTR : PART (en %) DE LA VARIABLE DANS LA CONSTRUCTION DU FACTEUR
 QLT : QUALITE DE LA REPRESENTATION D'UNE VARIABLE SUR LES AXES SELECTIONNES

VARIABLES ACTIVES		FACTEUR 01			FACTEUR 02			FACTEUR 03			FACTEUR 04		
	QLT	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR
TOLUENE	91.9	-0.853	72.85	3.89	0.383	14.63	4.27	0.125	1.57	0.67	0.168	2.81	1.74
MET STYR	92.1	-0.813	66.11	3.53	0.488	23.82	6.96	0.060	0.35	0.15	0.133	1.76	1.09
BENZENE1	90.0	-0.835	69.76	3.73	0.383	14.65	4.28	0.116	1.34	0.57	0.205	4.21	2.60
BENZENE2	94.4	-0.939	88.17	4.71	0.197	3.89	1.14	0.094	0.89	0.38	0.121	1.45	0.90
P_CYMEN1	95.6	-0.956	91.35	4.88	0.200	4.01	1.17	0.022	0.05	0.02	0.039	0.15	0.09
P_CYMEN2	98.2	-0.951	90.52	4.84	0.276	7.64	2.23	0.009	0.01	0.00	0.002	0.00	0.00
D3_CAREN	94.2	-0.949	90.09	4.81	0.090	0.81	0.24	-0.132	1.74	0.75	-0.125	1.55	0.96
CINEO_14	92.6	-0.945	89.32	4.77	0.133	1.78	0.52	-0.099	0.98	0.42	-0.072	0.52	0.32
LIMONENE	93.0	-0.942	88.67	4.74	0.076	0.57	0.17	-0.137	1.87	0.80	-0.138	1.91	1.18
A_PINENE	88.1	-0.906	82.02	4.38	0.117	1.38	0.40	-0.122	1.49	0.64	-0.178	3.17	1.96
G_TERPIN	90.0	-0.935	87.37	4.67	0.104	1.09	0.32	-0.063	0.40	0.17	-0.107	1.15	0.71
TERPENE3	86.0	-0.891	79.33	4.24	0.239	5.71	1.67	-0.027	0.07	0.03	0.093	0.87	0.54
B_PINENE	74.9	-0.838	70.21	3.75	0.172	2.96	0.86	-0.050	0.25	0.11	-0.120	1.45	0.89
TERPENE1	84.2	-0.901	81.20	4.34	0.114	1.30	0.38	0.034	0.11	0.05	0.125	1.57	0.97
B_MYRCEN	86.8	-0.838	70.17	3.75	-0.384	14.75	4.31	-0.103	1.07	0.46	-0.090	0.81	0.50
MYRCENE	89.1	-0.853	72.83	3.89	-0.380	14.43	4.22	0.077	0.59	0.25	0.111	1.24	0.77
BENZENE3	84.4	-0.887	78.61	4.20	-0.116	1.35	0.39	0.141	1.98	0.85	0.157	2.46	1.52
XYLENE	58.3	-0.672	45.11	2.41	0.213	4.52	1.32	0.068	0.46	0.20	0.286	8.17	5.06
OCTANAL	37.7	-0.545	29.73	1.59	0.275	7.55	2.21	-0.022	0.05	0.02	0.059	0.35	0.22
TERPENE2	72.9	-0.844	71.19	3.80	-0.121	1.47	0.43	0.038	0.15	0.06	-0.035	0.12	0.07
A_TFINO1	81.2	-0.883	77.93	4.16	-0.157	2.47	0.72	0.019	0.04	0.02	0.087	0.76	0.47
A_PHELLA	85.7	-0.606	36.76	1.96	-0.696	48.51	14.17	0.004	0.00	0.00	0.065	0.42	0.26
A_TERPIN	90.0	-0.766	58.63	3.13	-0.556	30.88	9.02	-0.073	0.53	0.23	-0.010	0.01	0.01
A_TFINO2	75.6	-0.583	33.93	1.81	-0.643	41.39	12.09	-0.003	0.00	0.00	0.050	0.25	0.15
A_COPAEN	57.3	-0.547	29.90	1.60	-0.391	15.25	4.45	0.329	10.84	4.64	-0.115	1.31	0.81
B_CARRYO	62.5	-0.642	41.17	2.20	-0.301	9.06	2.65	0.317	10.03	4.29	-0.151	2.27	1.40
A_HUMULN	66.1	-0.543	29.53	1.58	-0.491	24.10	7.04	0.343	11.77	5.04	-0.086	0.73	0.45
ACETALDE	21.6	-0.381	14.54	0.78	-0.219	4.78	1.40	0.096	0.93	0.40	-0.118	1.39	0.86
HEXANAL	74.1	-0.399	15.94	0.85	-0.112	1.25	0.37	-0.569	32.36	13.84	-0.495	24.54	15.18
HEXENAL3	63.3	-0.357	12.76	0.68	-0.006	0.00	0.00	-0.640	40.95	17.52	-0.309	9.54	5.91
HEPTENAL	53.5	-0.178	3.18	0.17	0.529	28.01	8.18	0.026	0.07	0.03	-0.471	22.21	13.75
HEXANOL	80.1	-0.006	0.00	0.00	0.270	7.28	2.12	0.622	38.68	16.55	-0.584	34.16	21.14
HEXENIOL	80.6	0.138	1.90	0.10	0.046	0.22	0.06	0.840	70.60	30.21	-0.281	7.90	4.89
DECANAL	23.1	0.053	0.28	0.02	-0.095	0.90	0.26	-0.123	1.52	0.65	-0.452	20.39	12.62
TOTAL				100.00			100.00			100.00			100.00

LES INDIVIDUS

COORD : COORDONNEES DES INDIVIDUS SUR LES AXES
 COS2 : COSINUS CARRE
 CTR : PART (en %) DE L'INDIVIDU DANS LA CONSTRUCTION DU FACTEUR
 QLT : QUALITE DE LA REPRESENTATION DE L'INDIVIDU SUR LES AXES AFFICHES
 INR : INERTIE RELATIVE DE L'INDIVIDU
 P : POIDS DE L'INDIVIDU

INDIVIDUS ACTIFS			FACTEUR 01				FACTEUR 02				FACTEUR 03				FACTEUR 04			
	Poids	INR	QLT	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR	COORD	COS2	CTR			
65.000000	1.00	0.35	35.30	1.703	29.36	0.18	0.324	1.06	0.04	-0.234	0.55	0.03	0.653	4.32	0.31			
65.000000	1.00	0.30	27.07	-0.139	0.22	0.00	1.277	18.77	0.57	-0.272	0.85	0.04	0.792	7.23	0.46			
65.000000	1.00	2.45	85.72	-7.687	84.57	3.76	0.865	1.07	0.26	-0.220	0.07	0.02	-0.082	0.01	0.00			
65.000000	1.00	1.83	69.84	-5.752	63.33	2.11	1.665	5.30	0.96	-0.778	1.16	0.31	-0.170	0.05	0.02			
65.000000	1.00	1.81	35.95	-3.129	18.98	0.62	-1.840	6.57	1.18	1.391	3.75	0.98	-1.852	6.65	2.53			
65.000000	1.00	2.20	83.13	-4.940	38.87	1.55	1.735	4.72	1.05	-1.897	5.73	1.83	-4.601	33.73	15.60			
65.000000	1.00	5.01	93.12	-9.525	63.35	5.77	5.890	24.22	12.06	2.361	3.89	2.84	1.540	1.66	1.75			
65.000000	1.00	4.39	84.64	-7.552	45.49	3.63	6.067	29.36	12.80	2.632	5.53	3.53	2.314	4.27	3.94			
65.000000	1.00	3.10	90.88	-8.131	74.70	4.21	-2.592	7.59	2.34	2.081	4.89	2.21	1.808	3.69	2.41			
65.000000	1.00	0.94	45.89	-3.477	44.93	0.77	-0.280	0.29	0.03	0.328	0.40	0.05	-0.270	0.27	0.05			
80.000000	1.00	3.55	82.03	-9.050	80.79	5.21	-0.221	0.05	0.02	0.569	0.32	0.17	0.943	0.88	0.66			
80.000000	1.00	2.24	74.44	-6.851	73.45	2.99	0.624	0.61	0.14	-0.328	0.17	0.05	0.361	0.20	0.10			
80.000000	1.00	0.36	58.22	-1.651	26.64	0.17	-0.758	5.61	0.20	-1.276	15.92	0.83	-1.014	10.05	0.76			
80.000000	1.00	0.34	39.60	0.245	0.62	0.00	1.161	13.95	0.47	-1.543	24.67	1.21	-0.188	0.37	0.03			
80.000000	1.00	1.26	51.52	-2.659	19.72	0.45	2.277	14.46	1.80	0.366	0.37	0.07	-2.466	16.96	4.48			
80.000000	1.00	1.51	50.33	-2.922	19.83	0.54	3.288	25.11	3.76	-0.721	1.21	0.27	-1.342	4.18	1.33			
80.000000	1.00	4.65	93.34	-10.177	78.05	6.59	4.093	12.62	5.82	-1.477	1.64	1.11	1.166	1.02	1.00			
80.000000	1.00	0.73	68.68	-2.723	35.55	0.47	2.344	26.34	1.91	-1.047	5.25	0.56	0.566	1.54	0.24			
80.000000	1.00	4.18	92.77	-9.496	75.45	5.74	-4.544	17.28	7.18	0.051	0.00	0.00	0.228	0.04	0.04			
80.000000	1.00	0.17	42.40	-0.763	11.79	0.04	-1.156	27.06	0.46	0.121	0.30	0.01	-0.401	3.25	0.12			
85.000000	1.00	1.06	93.81	4.755	74.42	1.44	0.251	0.21	0.02	2.362	18.36	2.84	0.500	0.82	0.18			
85.000000	1.00	1.06	70.76	3.809	47.72	0.92	0.850	2.37	0.25	2.442	19.62	3.04	-0.563	1.04	0.23			
85.000000	1.00	0.22	81.23	2.013	65.85	0.26	0.717	8.35	0.18	0.107	0.19	0.01	0.649	6.85	0.31			
85.000000	1.00	0.23	73.91	1.958	58.74	0.24	0.942	13.59	0.31	0.007	0.00	0.00	0.321	1.58	0.08			
85.000000	1.00	0.58	42.00	2.139	27.44	0.29	1.151	7.94	0.46	-0.986	5.84	0.50	0.361	0.78	0.10			
85.000000	1.00	0.84	53.40	-0.381	0.60	0.01	3.051	38.61	3.24	1.036	4.45	0.55	-1.532	9.74	1.73			
85.000000	1.00	1.78	76.44	-6.180	75.31	2.43	0.576	0.65	0.12	0.486	0.47	0.12	0.090	0.02	0.01			
85.000000	1.00	1.21	66.85	-4.683	63.37	1.40	0.988	2.82	0.34	-0.357	0.37	0.06	0.319	0.29	0.08			
85.000000	1.00	1.13	59.92	-3.597	40.26	0.82	-2.356	17.27	1.93	0.178	0.10	0.02	0.859	2.30	0.54			
85.000000	1.00	0.33	29.03	-1.630	28.31	0.17	0.046	0.02	0.00	-0.139	0.21	0.01	-0.215	0.49	0.03			
98.000000	1.00	0.39	79.52	2.446	53.73	0.38	-0.296	0.79	0.03	-0.195	0.34	0.02	1.658	24.67	2.02			
98.000000	1.00	0.65	94.07	3.713	74.52	0.88	0.230	0.29	0.02	-0.502	1.36	0.13	1.820	17.90	2.44			
98.000000	1.00	0.39	68.72	2.012	36.27	0.26	-1.339	16.07	0.62	-0.105	0.10	0.01	1.348	16.28	1.34			

98.000000	1.00	0.40	87.31	2.841	70.95	0.51	-0.845	6.28	0.25	-0.071	0.04	0.00	1.069	10.04	0.84
98.000000	1.00	0.39	87.94	2.937	78.21	0.55	-0.892	7.22	0.28	-0.421	1.61	0.09	0.326	0.90	0.07
98.000000	1.00	0.67	85.11	3.773	74.73	0.91	-0.891	4.17	0.28	-1.058	5.87	0.57	0.254	0.34	0.05
98.000000	1.00	5.97	88.91	-11.511	77.71	8.43	-3.550	7.39	4.38	1.528	1.37	1.19	2.041	2.44	3.07
98.000000	1.00	0.37	48.45	-1.744	28.93	0.19	-0.749	5.33	0.19	-1.064	10.76	0.58	-0.601	3.43	0.27
98.000000	1.00	0.40	43.23	-0.095	0.08	0.00	-2.049	36.45	1.46	0.862	6.45	0.38	-0.168	0.25	0.02
98.000000	1.00	0.23	29.58	1.046	16.71	0.07	-0.366	2.05	0.05	-0.294	1.32	0.04	-0.789	9.50	0.46
98.000000	1.00	2.94	66.52	-5.421	35.03	1.87	-4.660	25.88	7.55	-1.770	3.73	1.59	-1.256	1.88	1.16
98.000000	1.00	2.52	71.41	-4.710	30.78	1.41	-4.554	28.77	7.21	-2.206	6.75	2.48	-1.919	5.11	2.71
105.000000	1.00	0.36	85.36	2.589	65.52	0.43	0.768	5.76	0.20	-1.096	11.74	0.61	0.490	2.34	0.18
105.000000	1.00	0.55	83.93	3.112	61.53	0.62	1.105	7.75	0.42	-1.376	12.03	0.96	0.643	2.62	0.30
105.000000	1.00	0.53	38.58	1.364	12.24	0.12	-2.000	26.30	1.39	0.085	0.05	0.00	-0.011	0.00	0.00
105.000000	1.00	0.39	9.06	0.724	4.74	0.03	-0.574	2.98	0.11	-0.025	0.01	0.00	-0.384	1.33	0.11
105.000000	1.00	1.57	94.48	5.423	65.45	1.87	-0.288	0.18	0.03	3.567	28.31	6.48	-0.490	0.53	0.18
105.000000	1.00	1.11	95.45	3.475	37.97	0.77	0.528	0.86	0.10	3.606	40.90	6.62	-2.235	15.71	3.68
105.000000	1.00	1.52	90.59	-0.575	0.76	0.02	-2.320	12.41	1.87	5.566	71.40	15.78	-1.617	6.03	1.93
105.000000	1.00	1.98	92.41	2.635	12.29	0.44	0.301	0.16	0.03	5.680	57.11	16.43	-3.593	22.85	9.51
110.000000	1.00	1.39	88.08	5.617	79.34	2.01	-0.086	0.02	0.00	-0.827	1.72	0.35	1.668	7.00	2.05
110.000000	1.00	0.81	96.27	4.589	90.77	1.34	-0.248	0.27	0.02	-0.766	2.53	0.30	0.792	2.70	0.46
110.000000	1.00	1.81	94.03	6.826	90.08	2.96	0.436	0.37	0.07	0.165	0.05	0.01	1.352	3.53	1.35
110.000000	1.00	1.50	84.20	5.817	78.99	2.15	0.818	1.56	0.23	0.363	0.31	0.07	1.195	3.33	1.05
110.000000	1.00	1.49	61.58	4.970	58.03	1.57	-0.671	1.06	0.16	0.502	0.59	0.13	-0.898	1.90	0.59
110.000000	1.00	0.74	68.09	3.697	64.77	0.87	-0.144	0.10	0.01	0.802	3.04	0.33	-0.188	0.17	0.03
110.000000	1.00	0.39	78.02	2.719	65.65	0.47	0.950	8.01	0.31	0.626	3.48	0.20	0.315	0.88	0.07
110.000000	1.00	0.31	56.16	1.777	35.33	0.20	1.255	17.61	0.55	0.335	1.25	0.06	-0.419	1.96	0.13
110.000000	1.00	0.88	82.29	4.285	73.32	1.17	1.217	5.91	0.51	0.875	3.06	0.39	0.033	0.00	0.00
110.000000	1.00	1.01	70.46	4.155	59.59	1.10	0.925	2.95	0.30	0.744	1.91	0.28	-1.319	6.01	1.28
110.000000	1.00	0.83	78.59	-2.010	16.95	0.26	-3.636	55.49	4.60	1.098	5.06	0.61	0.510	1.09	0.19
110.000000	1.00	0.39	41.65	0.684	4.20	0.03	-1.347	16.29	0.63	1.531	21.04	1.19	-0.112	0.11	0.01
117.000000	1.00	0.87	43.00	2.623	27.68	0.44	-0.747	2.24	0.19	0.308	0.38	0.05	1.776	12.69	2.32
117.000000	1.00	0.34	91.53	2.801	81.05	0.50	-0.057	0.03	0.00	0.240	0.59	0.03	0.977	9.86	0.70
117.000000	1.00	0.41	89.48	2.538	54.89	0.41	-1.530	19.95	0.81	-0.129	0.14	0.01	1.304	14.50	1.25
117.000000	1.00	0.54	93.47	3.428	76.41	0.75	-1.049	7.15	0.38	0.021	0.00	0.00	1.235	9.91	1.12
117.000000	1.00	0.98	62.24	3.169	35.77	0.64	0.979	3.42	0.33	-2.202	17.26	2.47	-1.276	5.80	1.20
117.000000	1.00	0.88	82.16	3.434	47.01	0.75	1.323	6.98	0.61	-2.306	21.21	2.71	-1.321	6.96	1.28
117.000000	1.00	0.57	62.80	-2.804	48.59	0.50	-0.393	0.95	0.05	-1.235	9.42	0.78	0.788	3.84	0.46
117.000000	1.00	0.76	43.82	-2.848	37.24	0.52	-0.184	0.16	0.01	-1.148	6.05	0.67	0.285	0.37	0.06
117.000000	1.00	0.86	82.44	2.359	22.54	0.35	0.992	3.98	0.34	-2.847	32.83	4.13	-2.388	23.08	4.20
117.000000	1.00	0.95	63.19	2.057	15.53	0.27	2.054	15.49	1.47	-2.211	17.94	2.49	-1.969	14.22	2.86
135.000000	1.00	0.80	92.06	4.344	82.74	1.20	-0.413	0.75	0.06	-0.560	1.38	0.16	1.282	7.20	1.21
135.000000	1.00	0.90	93.71	4.640	84.11	1.37	-0.329	0.42	0.04	-0.850	2.82	0.37	1.275	6.35	1.20
135.000000	1.00	0.65	93.20	4.008	86.44	1.02	-0.344	0.64	0.04	-0.706	2.69	0.25	0.799	3.43	0.47
135.000000	1.00	0.58	94.29	3.800	87.34	0.92	-0.037	0.01	0.00	-0.419	1.06	0.09	0.986	5.88	0.72
135.000000	1.00	0.32	35.63	-0.208	0.48	0.00	-1.149	14.51	0.46	-1.357	20.23	0.94	-0.195	0.42	0.03
135.000000	1.00	1.03	8.59	-0.033	0.00	0.00	-0.740	1.86	0.19	-1.161	4.57	0.69	0.798	2.16	0.47
135.000000	1.00	0.18	16.85	-0.468	4.35	0.01	-0.342	2.33	0.04	-0.705	9.89	0.25	0.119	0.28	0.01
135.000000	1.00	0.15	20.53	0.596	8.25	0.02	-0.421	4.12	0.06	-0.583	7.91	0.17	-0.101	0.24	0.01
135.000000	1.00	0.94	89.00	4.829	87.17	1.48	-0.479	0.86	0.08	-0.364	0.50	0.07	0.359	0.48	0.09
135.000000	1.00	1.32	66.95	4.832	62.01	1.49	-1.133	3.41	0.45	-0.369	0.36	0.07	-0.666	1.18	0.33
135.000000	1.00	0.14	24.21	-0.561	8.08	0.02	0.106	0.29	0.00	-0.754	14.55	0.29	-0.224	1.29	0.04
135.000000	1.00	1.15	63.96	-3.223	31.73	0.66	-1.346	5.54	0.63	-2.061	12.98	2.16	-2.118	13.71	3.31
TOTAL						100.00			100.00			100.00			100.00

Annexe 3 : MANGUES - REUNION AROMES (Concentration des composés)

Données globales	toluene	met_styr	benzene1	benzene2	o_cymen	p_cymen	d3_caren	clneo_14	lmonene	a_pinene	g_terpin
moyenne générale	39.72	2.74	59.46	22.10	90.45	95.58	5332	14.85	170.28	41.51	50.86
CV résiduel (%) ddl. Err =42	36	27	33	32	24	22	20	22	19	22	24
Tests effets :											
1- fruit(date)/répétitions - ddl =34	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***
2- date/fruits - ddl =7	0.0012 **	0.0017 **	0.0023**	0.0018**	0.0015 **	0.0001***	0.0005***	0.0002***	0.0004***	0.0003***	0.0001***
2° - test de Newman-Keuls sur les 8 dates : 65 j à 135 j	65(a) 80(ab) 85(b) 98(b) 117(b) 105(b) 135(b) 110(b)	65(a) 80(ab) 85(bc) 98(bc) 135(bc) 117(bc) 105(bc) 110(c)	65(a) 80(ab) 85(b) 98(b) 135(b) 117(b) 105(b) 110(b)	65(a) 80(a) 85(ab) 98(ab) 135(b) 117(b) 105(b) 110(b)	80(a) 65(a) 85(ab) 98(ab) 135(b) 117(b) 105(b) 110(b)	65(a) 80(a) 85(b) 98(b) 117(b) 105(b) 135(b) 110(b)	80(a) 65(a) 85(ab) 98(ab) 117(b) 135(b) 105(b) 110(b)	80(a) 65(ab) 85(bc) 98(bc) 117(c) 135(c) 105(c) 110(c)	80(a) 65(a) 85(ab) 98(ab) 117(b) 135(b) 105(b) 110(b)	80(a) 65(ab) 85(abc) 98(bc) 117(bc) 135(c) 105(c) 110(c)	65(a) 80(a) 85(b) 98(b) 117(b) 105(b) 135(b) 110(b)

Données globales	terpene3	b_pinene	terpene1	b_myrcen	myrcene	hexanol	hexen1ol	xylene	octanal	b_carryo	a_humuln
moyenne générale	6.78	5.62	5.20	89.64	2.39	6.40	6.96	6.04	9.11	44.38	8.27
CV résiduel (%) ddl. Err =42	23	26	34	27	47	42	20	60	31	34	48
Tests effets :											
1- fruit(date)/répétitions - ddl =34	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0188 *	0.0005***	0.0001***	0.0002***
2- date/fruits - ddl =7	0.0001***	0.0057 **	0.0001***	NS	0.0471*	0.0323 *	0.0120 *	0.0004***	NS	0.0126 *	NS
2° - test de Newman-Keuls sur les 8 dates : 65 j à 135 j	65(a) 80(a) 85(b) 98(b) 117(b) 135(b) 105(b) 110(b)	65(a) 80(ab) 85(ab) 98(ab) 117(b) 135(b) 105(b) 110(b)	80(a) 65(a) 85(b) 98(b) 117(b) 135(b) 105(b) 110(b)	NS	80(a) 65(a) 98(a) 85(a) 135(a) 117(a) 105(a) 110(a)	105(a) 65(b) 80(b) 85(b) 110(b) 117(b) 135(b) 98(b)	105(a) 65(b) 80(b) 85(ab) 135(b) 117(b) 105(b) 98(b)	65(a) 80(b) 65(ab) 85(b) 135(b) 117(b) 98(b) 105(b) 110(b)	NS	65(a) 80(ab) 85(ab) 98(ab) 105(ab) 135(b) 110(b) 117(b)	NS

Données globales	a_tpino?	a_tpino	heptenal	hexanal	terpene2	a_phella	a_terpin	hexenal3	acetalde	benzene3	decanal	a_copaen
moyenne générale	25.38	75.50	12.50	193.39	9.32	15.08	18.79	20.36	52.38	27.14	7.97	38.40
CV résiduel (%) ddl. Err =42	43	76	81	20	43	72	46	23	25	42	107	22
Tests effets :												
1- fruit(date)/répétitions - ddl =34	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0001***	0.0002***	0.0020**	0.0001***	0.0001***	0.0144*	0.0012**	0.0010**	0.0001***
2- date/fruits - ddl =7	0.0223*	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS
2'- test de Newman-Keuls sur les 8 dates : 65 j à 135 j	65(a) 80(a) 98(a) 85(a) 135(a) 117(a) 105(a) 110(a)											

Pour chaque effet testé est indiqué la probabilité du test de Fisher : NS = Non Significatif ; * = significatif au seuil de 5% , ** = seuil de 1% , *** = seuil de 1 pour mille

NB : 1- Test de l'effet Fruit(date) par rapport à la variance entre répétitions (carré moyen résiduel)

2- Test de l'effet Date par rapport à la variance inter fruits (carré moyen de Fruit(date))

2'- Test de comparaisons multiples de Newman-Keuls. Les moyennes suivies d'une même lettre ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%. Le terme d'erreur est le carré moyen de Fruit(date)

ANNEXE 4

EVOLUTION DE L'INTENSITE DE FLORAISON Manguiers 29/05 au 17/09/98

